



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Programa de Doctorado en Ciencias Sociales y de la Salud

**“Comportamiento mecánico y caracterización de resinas
autopolimerizables aditivadas con nanofibras de grafeno
para el refuerzo implantoprotético de prótesis híbridas”**

Autor:

Antonio Javier García Pellicer

Directores:

Dr. José Miguel Martín Martínez

Dra. María Alejandra Moyano

Dra. Josefina María Vegara Meseguer

Murcia, marzo de 2016

José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica y responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante; María Alejandra Moyano, Responsable del Departamento de I+D+i de iDental; y Josefina María Vergara Meseguer, Profesora de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Católica de Murcia.

HACEN CONSTAR: Que Antonio Javier García Pellicer ha realizado bajo nuestra dirección el trabajo titulado “COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS AUTOPOLIMERIZABLES ADITIVADAS CON NANOFIBRAS DE GRAFENO PARA EL REFUERZO IMPLANTOPROTÉTICO DE PRÓTESIS HÍBRIDAS” para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Católica de Murcia.

Alicante, 20 de Enero de 2016

Fdo. José Miguel Martín Martínez
Laboratorio de Adhesión y Adhesivos
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Alicante

Fdo. María Alejandra Moyano
Departamento de I+D+i
iDental

Fdo. Josefina María Vergara Meseguer
Escuela Politécnica Superior
Universidad Católica de Murcia

A mi Padre,

por creer en mí, por los valores que me ha inculcado y porque gracias a él he podido comprobar en primera persona que todo esfuerzo siempre tiene su recompensa.

AGRADECIMIENTOS

A mi mujer e hijos por la paciencia, apoyo y amor que recibo de ellos cada día para hacer realidad todas mis metas. Porque a pesar de lo duro que puede resultar el camino para llegar a éstas, el tenerlos a mi lado hace que todas las dificultades se conviertan en momentos de felicidad.

A mi madre, que siempre ha estado a mi lado en todos mis proyectos y me ha enseñado a apreciar lo verdaderamente importante de la vida.

Al profesor Andrés Martínez-Almagro Andreo, por compartir conmigo sus conocimientos sin los cuales no hubiera sido posible el desarrollo de este trabajo.

Al profesor José Miguel Martín Martínez, por su ánimo, dedicación y guía en el mundo del conocimiento.

A Alejandra Moyano, que con su apoyo junto a sus consejos científicos han hecho posible este trabajo.

A Vicente Castañer, con el que no dejo de aprender gestión y empresa. Gracias por ayudarme a enfocar y potenciar mi talento.

A Miguel Ángel Torres, por su visión innovadora y darme la oportunidad de desarrollar multitud de proyectos en los que sin su dedicación no hubieran sido posibles.

A Sandra Berenguer, por aguantarme y ayudarme en mis proyectos.

A todos aquellos que de una manera u otra, me han ayudado en mi camino.

Y a mis enemigos, por ser mis grandes maestros y ayudarme a conocerme mejor a mí mismo.

ÍNDICE

Siglas y abreviaturas	13
I. INTRODUCCIÓN	15
I.1. Polímeros utilizados en odontología	17
I.2. Definición de polímero y mecanismos de polimerización	18
I.3. Resinas acrílicas para uso dental	24
I.3.1. Composición de las resinas acrílicas para uso dental	26
I.3.1.1. Resinas termopolimerizables	30
I.3.1.2. Resinas autopolimerizables	32
I.3.1.3. Resinas fotopolimerizables	33
I.3.2. Estructura y propiedades de las resinas acrílicas para uso dental	34
I.4. Grafeno	40
I.4.1. Formas alotrópicas del carbono	40
I.4.2. Nanoláminas de grafeno	41
I.4.2.1. Síntesis de las nanoláminas de grafeno	42
I.4.2.2. Propiedades de las nanoláminas de grafeno	49
I.4.2.3. Aplicaciones de las nanoláminas de grafeno	50
I.4.3. Nanofibras de grafeno	52
I.4.3.1. Mecanismos de crecimiento de las nanofibras de grafeno	56
I.4.3.2. Procesos de fabricación de las nanofibras de grafeno	59
I.4.3.3. Propiedades de las nanofibras de grafeno	62
I.4.3.4. Aplicaciones de las nanofibras de grafeno	63
I.5. Antecedentes de la adición de derivados de grafeno a resinas acrílicas para uso dental	66
II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	69

III. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	73
III.1. Materiales	75
III.1.1. Grafeno	75
III.1.2. Resinas autopolimerizables	82
III.2. Métodos experimentales	93
III.2.1. Preparación de las resinas autopolimerizables con nanofibras de grafeno	93
III.2.2. Caracterización de las resinas autopolimerizables con nanofibras de grafeno	94
III.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	94
III.2.2.2. Espectroscopia infrarroja en modo ATR (IR-ATR)	94
III.2.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	95
III.2.2.4. Termogravimetría (TGA)	96
III.2.2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	97
III.2.2.6. Análisis dinámico termomecánico (DMTA)	98
III.2.2.7. Ensayos de compresión	100
III.2.2.8. Ensayos de flexión en tres puntos	102
III.2.2.9. Ensayos de envejecimiento acelerado	103
III.2.3. Análisis estadístico.....	105
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	109
IV.1. Adición de nanofibras de grafeno o de nanoláminas de grafeno a resinas acrílicas autopolimerizables	111
IV.1.1. Caracterización de las resinas acrílicas autopolimerizables	112
IV.1.2. Adición de nanofibras (NFG) y nanoláminas (NLG) de grafeno a la resina acrílica autopolimerizable RK	113
IV.1.3. Adición de nanofibras (NFG) o nanoláminas (NLG) de grafeno a diferentes resinas acrílicas autopolimerizables	125
IV.2. Envejecimiento acelerado de resinas acrílicas autopolimerizables con nanofibras de grafeno	132

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	11
V. CONCLUSIONES	153
VI. BIBLIOGRAFÍA	159
VII. ANEXO	171

SIGLAS Y ABREVIATURAS

σ : tensión

γ : deformación

$\varepsilon/\varepsilon_0$: deformación, ensayos de compresión

ΔH : entalpía de post-polimerización o polimerización residual

CNT: nanotubo de carbono

CVD: deposición química en fase vapor

Curvas DTGA: curvas de variación de la derivada de pérdida de peso en función de la temperatura

Curvas TGA: curvas de variación de la pérdida de peso en función de la temperatura

DMTA: análisis dinámico térmico-mecánico

DSC: calorimetría diferencial de barrido

E' : módulo elástico o de almacenamiento

E'' : módulo viscoso o de pérdidas

EDGMA: dimetacrilato de etilenglicol

GNF: nanofibras de grafeno

GO: óxido de grafeno

HOPG: grafito pirolítico altamente orientado

IR-ATR: espectroscopia infrarroja en modo reflectancia total atenuada

MMA: metacrilato de metilo

MWCNT: nanotubos de carbono de pared múltiple

PMMA: polimetilmetacrilato

SEM: microscopía electrónica de barrido

st: vibración de tensión

SWCNT: nanotubos de carbono de pared simple

Tan δ : tangente delta

TEM: micrografía electrónica de transmisión

T_g : temperatura de transición vítrea

TGA: análisis termogravimétrico

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I.1. POLÍMEROS UTILIZADOS EN ODONTOLOGÍA

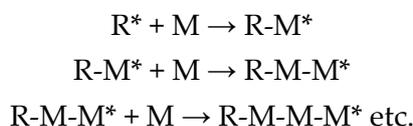
Una de las aplicaciones más frecuentes de los polímeros en odontología corresponde a la fabricación de las bases de prótesis removibles (totales o parciales) y fijas implanto-soportadas. También se utilizan en la fabricación de cubetas individuales, placas de ortodoncia, férulas de relajación y quirúrgicas, obturadores para fisuras y comunicaciones oronasales u orosinusales, dientes artificiales, etc.

A lo largo de la historia se han empleado varios materiales para la fabricación de las bases para dentaduras, tales como madera, hueso, marfil, cerámica, metales y aleaciones metálicas. La selección de los mismos se basaba en su disponibilidad, costo, propiedades físicas, cualidades estéticas y procesabilidad. Las primeras prótesis se realizaron tallando las bases de las dentaduras a partir de materiales naturales, como la madera, el hueso y el marfil. La introducción y elaboración de los vaciados y los procedimientos de forjado facilitaron el uso de los metales y de las aleaciones metálicas para fabricar bases de dentaduras; posteriormente se utilizó la porcelana y el caucho vulcanizado, el cual fue bastante exitoso. Con el paso del tiempo otros polímeros desplazaron al caucho vulcanizado para mejorar los problemas de estabilidad dimensional, dificultad de coloreado y tendencia a absorber saliva (volviéndolo poco higiénico) que presentaban las prótesis hechas con dicho material. Por ello, se emplearon otros polímeros como polimetilmetacrilato, poliestireno, polivinilacrílico, poliamidas, etc. Entre todos ellos, el polimetilmetacrilato mostró las mejores propiedades globalmente, siendo el material polimérico más empleado para fabricar las bases de las dentaduras en los últimos años (1).

I.2. DEFINICIÓN DE POLÍMERO Y MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN

Los polímeros son moléculas de elevado peso molecular en forma de cadenas que se construyen a partir de unidades menores denominadas monómeros. Estos últimos son por lo general líquidos o gases que durante el proceso de polimerización se convierten en sólidos amorfos o cristalinos. La conversión de las moléculas de monómero a polímeros puede tener lugar mediante reacciones de adición o de condensación.

Las resinas acrílicas dentales se producen mediante polimerización por adición (2, 3), la cual consiste básicamente en unir dos moléculas para formar una tercera molécula de mayor tamaño. Este tipo de polimerización implica la presencia de especies reactivas junto a los monómeros para formar especies reactivas de mayor tamaño que sean capaces de unirse nuevamente a más monómero. En términos simples las etapas de la polimerización se pueden esquematizar en las siguientes reacciones:



donde "R*" es la especie reactiva inicial y "M" es la molécula de monómero.

Las especies reactivas implicadas en la reacción de polimerización pueden ser de naturaleza iónica o radicalaria. En los polímeros utilizados en odontología, la polimerización por adición de radicales libres es la más extendida. Los radicales libres se producen por agentes reactivos denominados iniciadores. Estos son, por lo general, moléculas con un enlace relativamente débil capaz de sufrir descomposición para formar dos especies reactivas, cada una con un electrón desapareado. Uno de los iniciadores más populares en odontología es el peróxido de benzoilo el cual, bajo ciertas condiciones, puede descomponerse en dos radicales idénticos (Figura I.1).

La descomposición del peróxido de benzoilo puede tener lugar por calentamiento o por reacción con un activador químico. El uso de activadores químicos permite realizar reacciones de polimerización a bajas temperaturas. Los

activadores más comúnmente utilizados con iniciadores de peróxidos son las aminas terciarias aromáticas, como la N,N'-dimetil-p-toluidina.

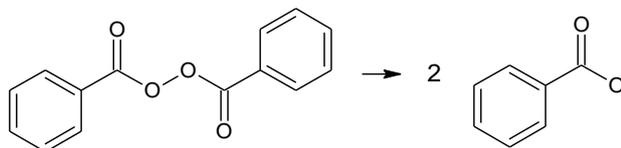


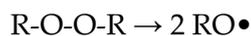
Figura I.1. Descomposición del peróxido de benzoilo en dos radicales libres idénticos que pueden iniciar el proceso de polimerización.

Un sistema de activación alternativo consiste en utilizar radiación para iniciar la descomposición de un iniciador sensible a dicha radiación. Por ejemplo, la benzoína de metil éter descompone para formar radicales libres cuando es expuesta a la radiación UV y algunas cetonas son capaces de formar radicales libres cuando son expuestas a la radiación visible en presencia de una amina terciaria.

La mayoría de monómeros capaces de polimerizar por adición en presencia de radicales libres son de tipo alqueno (contienen dobles enlaces carbono-carbono) incluyendo el monómero de metacrilato de metilo, de particular importancia en odontología.

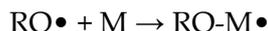
La reacción de polimerización de los monómeros acrílicos consiste en cuatro etapas principales:

-Activación: Consiste en la descomposición del iniciador de peróxido mediante activación térmica (calor), química o radiación en presencia de los activadores correspondientes. De esta forma se producen radicales libres según la siguiente reacción:



donde "R" representa un grupo orgánico.

- Iniciación: La reacción de polimerización se inicia cuando el radical formado durante la etapa de activación reacciona con una molécula de monómero. En el caso de un radical de peróxido de benzoilo y un monómero de metacrilato, la reacción sería la siguiente:



donde "M" representa una molécula de monómero. La iniciación es en sí una reacción de adición en donde se produce otra especie reactiva radicalaria capaz de volver a reaccionar, como se muestra en la Figura I.2 para el caso del peróxido de benzoilo y el monómero de metacrilato de metilo.

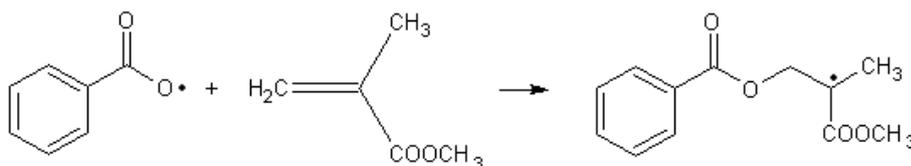
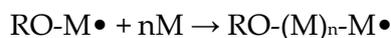


Figura I.2. Reacción del radical de peróxido de benzoilo con el monómero de metacrilato de metilo.

- Propagación: Tras la iniciación, cada nuevo radical es capaz de volver a reaccionar con más moléculas de monómero. Cada etapa de la reacción produce nuevas especies reactivas que pueden seguir reaccionando. Una reacción general para describir esta etapa es la siguiente:



donde el valor de "n" describe el número de moléculas de monómero añadidas y por tanto la longitud de la cadena y el peso molecular.

- Terminación: Es posible que la reacción de propagación se extienda hasta agotar los monómeros disponibles. Sin embargo, en la práctica otras reacciones

pueden tener lugar dando como resultado la terminación de la cadena polimérica al producir extremos de cadena no reactivos. Un ejemplo sería:



Otros ejemplos de terminación implican la reacción de las cadenas en crecimiento con moléculas de iniciador, impurezas o disolventes si estuvieran presentes (2).

Los factores estructurales más importantes en las propiedades finales del polímero son el peso molecular y el grado de entrecruzamiento y de ramificaciones de las cadenas poliméricas.

En las reacciones de polimerización por adición, las etapas de activación, iniciación, propagación y terminación se dan simultáneamente por lo que el polímero finalmente está compuesto por cadenas de distintas longitudes, de ahí que sea difícil definir el peso molecular de un polímero y se hable preferiblemente de pesos moleculares promedio.

Por otro lado, las reacciones de polimerización por adición dan por lo general polímeros lineales. Esto no significa que las cadenas formen una línea recta sino que éstas no están entrecruzadas ni unidas las unas a las otras. Para mejorar las propiedades mecánicas, se suele facilitar tanto la ramificación de cadenas como el entrecruzamiento de las mismas.

La ramificación se produce cuando una cadena en crecimiento sufre una transferencia de cadena con una molécula de polímero. Esto implica la terminación de la cadena en crecimiento pero un nuevo radical se forma en la cadena, de manera que el crecimiento de esta última da lugar a la creación de ramificaciones (Figura I.3).

El entrecruzamiento se obtiene añadiendo agentes de entrecruzamiento al monómero que está polimerizando. En el caso de las reacciones de polimerización por adición de radicales libres, estos agentes son alquenos disfuncionales en los cuales uno de los dos dobles enlaces carbono-carbono es capaz de polimerizar en una cadena distinta, ligando así dos cadenas. En la Figura I.4 se muestra la estructura del dimetacrilato de etilenglicol, un agente de entrecruzamiento comúnmente utilizado para polímeros de metacrilato.

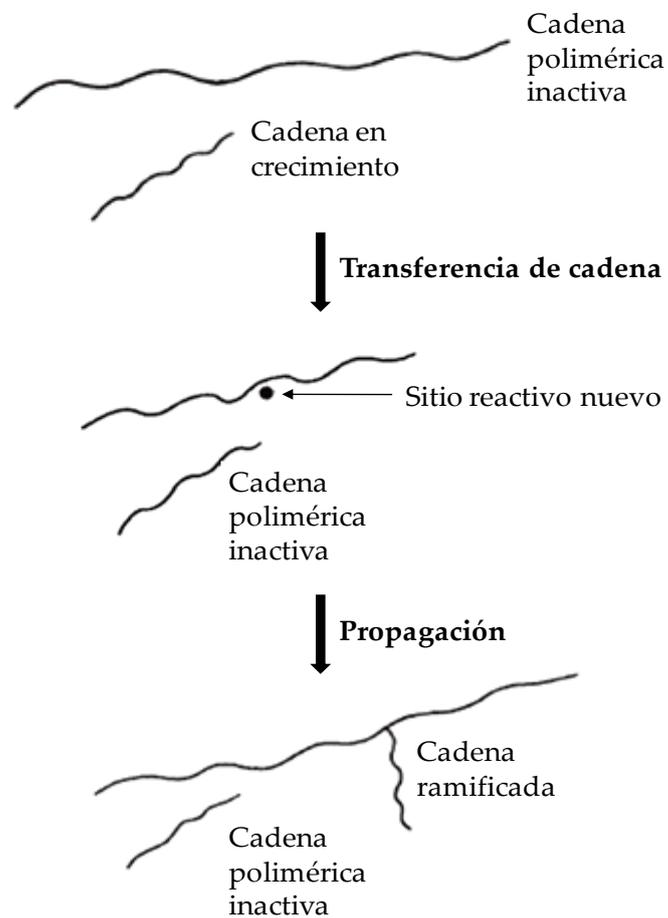


Figura I.3. Diagrama para ilustrar la producción de ramificaciones en las cadenas de polímero por transferencia de cadena.

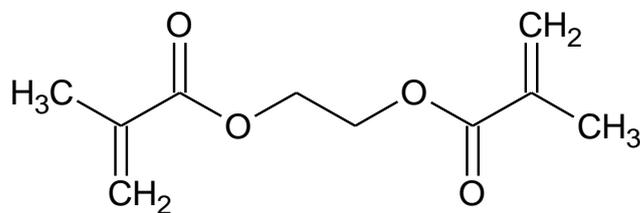


Figura I.4. Estructura del dimetacrilato de etilenglicol, un agente de entrecruzamiento común.

Durante la reacción de polimerización se producen diferentes cambios físicos, incluyendo los cambios de fase, de temperatura y cambios dimensionales.

- Cambios de fase: Durante la polimerización aumenta el peso molecular y se produce enmarañamiento, por lo que la viscosidad aumenta. Cuando la reacción está avanzada, el grado enmarañamiento aumenta y el material se vuelve más rígido, pareciendo más un sólido amorfo que un líquido. En este estado, la conversión de monómero decrece rápidamente debido a que la cantidad de monómero libre es menor, y a que la velocidad de difusión del monómero a través del material viscoso hasta los sitios de polimerización reactivos es muy lenta. Esto hace que el polímero final inevitablemente contenga una pequeña concentración de monómero residual no reaccionado.

- Cambios de temperatura: La mayoría de las reacciones de polimerización son exotérmicas y provocan un marcado aumento de la temperatura. Los polímeros dentales se utilizan en pequeñas cantidades por lo que la reacción de polimerización se puede realizar *in situ* en muchos casos. Sin embargo, cuando la polimerización se lleva a cabo en la boca de un paciente, el aumento de temperatura aunque pequeño puede dañar la pulpa dental. Por otro lado, el aumento de temperatura también puede dar lugar a la evaporación de monómero produciendo poros en el material final.

- Cambios dimensionales: Cada reacción de adición o condensación de los monómeros líquidos que tiene lugar durante la polimerización produce una pequeña contracción porque las especies sólidas ocupan menos volumen. Cuando tiene lugar la polimerización de metacrilato de metilo a polimetilmetacrilato (PMMA), la contracción volumétrica final es en torno al 21%, lo que es inaceptable para la mayor parte de los materiales dentales. Algunos métodos para reducir esta contracción consisten en mezclar las partículas de monómero con un material inerte como vidrio en polvo o esferas de PMMA, sobrellenar los moldes, realizar la reacción de polimerización bajo presión, etc.

I.3. RESINAS ACRÍLICAS PARA USO DENTAL

Las resinas acrílicas son polímeros duros, frágiles y cristalinos. Son incoloros pero fácilmente coloreables. En odontología, las resinas acrílicas se utilizan como materiales termoestables ya que tras su curado, si se recalientan no reblandecen (4). Las resinas acrílicas son ampliamente utilizadas en la fabricación de prótesis dentales, siendo los polímeros por excelencia para la fabricación de bases de dentaduras. La base de dentadura es la zona de la dentadura en la que descansan los tejidos blandos, no incluyendo a los dientes artificiales. Antes de 1940 la vulcanita, un caucho natural con elevado entrecruzamiento, era el material más utilizado para la fabricación de bases de dentaduras pero era difícil de colorear y tendía a absorber saliva haciéndolo poco higiénico.

Los materiales para fabricar bases de dentaduras deben cumplir las siguientes propiedades (2, 3):

- *Propiedades físicas*: Deben tener una apariencia similar a la de los tejidos blandos del medio oral, sobre todo en las zonas visibles. El polímero debe tener una temperatura de transición vítrea (T_g) alta para evitar su ablandamiento y distorsión durante su uso y limpieza. Si bien la temperatura normal en la boca es 32-37°C, el consumo de bebidas calientes (que alcanzan 70°C o más) así como la limpieza de la prótesis en agua caliente o incluso hirviendo, someten a estos materiales a temperaturas mayores. También se requiere una buena estabilidad dimensional para que la dentadura no varíe su forma con el tiempo. En la estabilidad dimensional de la dentadura influye la liberación de tensiones internas, la polimerización incompleta del material y la capacidad de absorción de agua. Por otra parte, la densidad del material debe ser baja, para que la prótesis sea ligera. Además, una elevada conductividad térmica favorece una mucosa oral saludable del usuario y una respuesta normal a estímulos de calor o frío. Por otra parte, es deseable que las resinas para bases de dentadura sean radiopacas para poder realizar diagnósticos radiográficos.

- Propiedades mecánicas: Aunque existen opiniones diversas, la mayoría de los especialistas consideran que la base de la dentadura debe ser rígida, por lo que es aconsejable que posea un elevado módulo elástico. Por otro lado, se requiere un elevado límite elástico para asegurar que las tensiones generadas durante la mordida y masticación no generen deformaciones permanentes. Una combinación de elevado módulo elástico y elevado límite elástico permite elaborar prótesis de secciones más pequeñas. Ya que las dentaduras superiores se fracturan invariablemente por el centro debido a esfuerzos de flexión, se requiere una elevada resistencia a la flexión. La fractura de las dentaduras a también ocurre a menudo por un mecanismo de fatiga en el que la acumulación de pequeñas tensiones de flexión, tras un periodo de tiempo, conllevan la formación de pequeñas grietas que se propagan dando lugar a la fractura. Por ello, los materiales deben poseer una elevada resistencia y límite de fatiga.

En el caso de las prótesis removibles, existe la posibilidad de daño o rotura accidental si al caer estas chocan contra una superficie dura. La capacidad del material para resistir este tipo de fractura se determina por una elevada resistencia al impacto. Finalmente, también es deseable que los materiales posean una buena resistencia a la abrasión para prevenir el excesivo desgaste debido a la limpieza de las prótesis o a la ingesta de alimentos. En general, la resistencia a la abrasión suele relacionarse con la dureza del material.

-Propiedades químicas: Un material para base de dentadura debe ser químicamente inerte, insoluble en los fluidos orales y no debe absorber agua o saliva, ya que además de alterar las propiedades mecánicas del material, será poco higiénico.

-Propiedades biológicas: El material curado no debe ser irritante o tóxico para el paciente y no debe permitir el crecimiento de bacterias u hongos.

Los polímeros base de dentadura se clasifican en los 5 tipos que se muestran en la Tabla I.1, siendo los de tipo 1 y 2 los más comunes. Esta clasificación se basa en el tipo de activación del iniciador en la reacción de polimerización

distinguiéndose entre activación física (por temperatura - resinas termopolimerizables -, por luz visible - resinas fotopolimerizables - o por microondas - resinas polimerizables por microondas -), y química (adición de aminas terciarias o ácidos sulfínicos - resinas autopolimerizables).

Tabla I.1. Clasificación de los polímeros para bases de dentadura de acuerdo a la norma ISO 1567 (5).

Tipo	Clase	Descripción
1	1	Polímeros termocurables, polvo y líquido
1	2	Polímeros termocurables, preforma
2	1	Polímeros autocurables, polvo y líquido
2	1	Polímeros autocurables, polvo y líquido vertibles.
3	-	Termoplásticos
4	-	Materiales fotopolimerizables
5	-	Materiales polimerizables por microondas

I.3.1. Composición de las resinas acrílicas para uso dental

La mayoría de los polímeros de tipo 1 y 2 se comercializan en dos componentes, un sólido en polvo y un líquido. El principal componente del sólido en polvo son esferas de polimetilmetacrilato con diámetros por encima de 100 μm (Figura I.5). Estas se producen por un proceso de polimerización en emulsión en el cual el monómero de metacrilato de metilo, conteniendo un iniciador, se suspende en forma de gotas en agua (Figura I.6). Se puede adicionar almidón o carboximetil celulosa como endurecedores y estabilizantes, pero pueden contaminar las esferas de polímero. La temperatura de la emulsión se eleva para producir la descomposición del peróxido (iniciador) y comenzar el proceso de polimerización del metacrilato de metilo para formar esferas de PMMA las cuales, después de ser secadas, forman un polvo a temperatura ambiente. Al polvo, además del peróxido sin reaccionar tras el proceso de polimerización del PMMA, se le añade más iniciador.

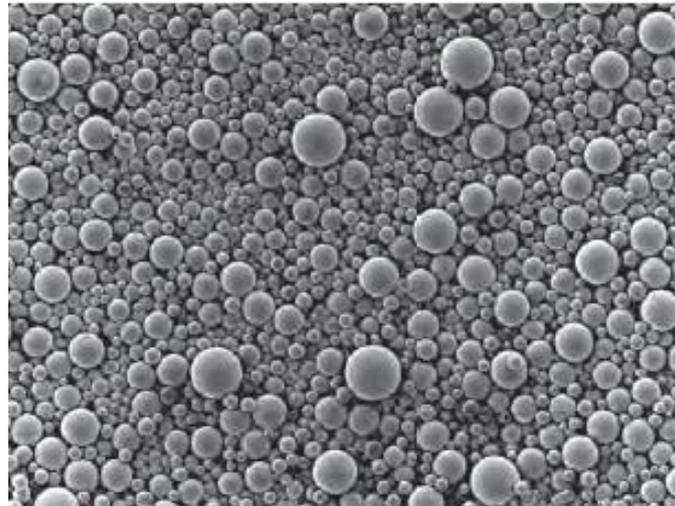


Figura I.5. Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) de esferas de PMMA utilizadas en las resinas acrílicas dentales (x60) (2).

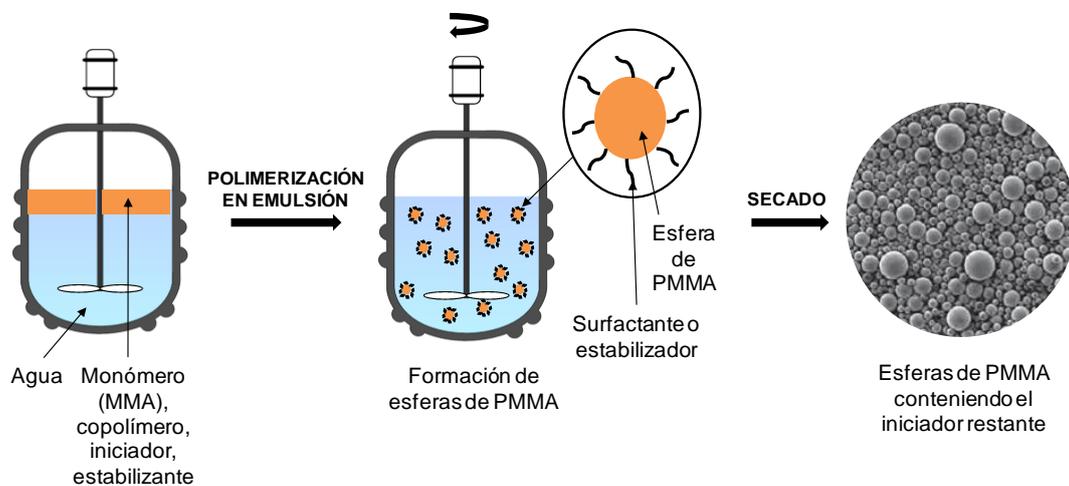


Figura I.6. Esquema del proceso de polimerización para producir esferas de PMMA.

El PMMA es un polímero claro y de apariencia vítrea y para usarlo en la construcción de bases de dentaduras se le suelen añadir pigmentos y

opacificadores que imitaen los colores del medio oral. A veces se añaden también pequeñas fibras recubiertas con pigmentos para impartir una apariencia veteadada. Los pigmentos rosados son los más utilizados y suelen usarse sales de cadmio por su buena estabilidad del color y porque se necesita adicionar pequeñas cantidades. Sin embargo, la posible toxicidad de los compuestos de cadmio está facilitando su sustitución por otras sustancias más seguras.

El principal componente del líquido es el monómero de metacrilato de metilo (MMA). Se trata de un líquido incoloro, de baja viscosidad, con un punto de ebullición de 100.3°C y un olor característico debido a su elevada presión de vapor a temperatura ambiente. El MMA pertenece al grupo de monómeros susceptibles de polimerizar por adición mediante radicales libres. Habitualmente el componente líquido contiene algunos agentes de entrecruzamiento, siendo el dimetacrilato de etilenglicol (EDGMA) el más común (2, 4). Adicionalmente, se incorpora también un inhibidor para prevenir la polimerización prematura del monómero durante su almacenamiento. En ausencia de inhibidor la polimerización del monómero y del agente de entrecruzamiento se produce lentamente, incluso a temperatura ambiente, debido a la formación aleatoria de radicales libres en el componente líquido. El origen de estos radicales es incierto, pero una vez formados provocan un lento incremento de la viscosidad del líquido y eventualmente su solidificación. El inhibidor más utilizado es un derivado de la hidroquinona, el cual actúa reaccionando rápidamente con los radicales formados en el componente líquido estabilizándolos de forma que no puedan iniciar la polimerización del monómero. En la Figura I.7 se muestra el mecanismo de actuación del inhibidor y en la Figura I.8 se muestra el mecanismo de estabilización del radical formado. La estabilidad de dicho radical se debe a la deslocalización del electrón desapareado que puede ocupar varios sitios en el anillo aromático.

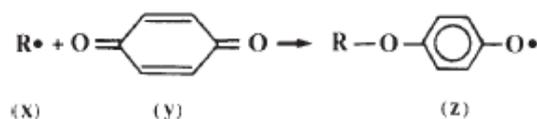


Figura I.7. El inhibidor (hidroquinona) (y) actúa reaccionando con los radicales activos (x) para formar radicales estables (z).

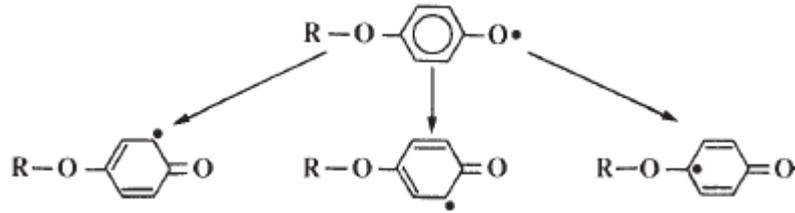


Figura I.8. Mecanismo de estabilización de los radicales por deslocalización del electrón desapareado.

Una de las formas de disminuir la formación de radicales libres en el componente líquido es almacenarlo en un recipiente opaco y oscuro, dado que la luz visible o la radiación UV pueden activar la formación de radicales libres.

Una vez que se mezclan el sólido en polvo y el líquido, ya sea por activación química o mediante calor, se produce el curado del material por la polimerización del MMA para formar polimetilmetacrilato (Figura I.9).

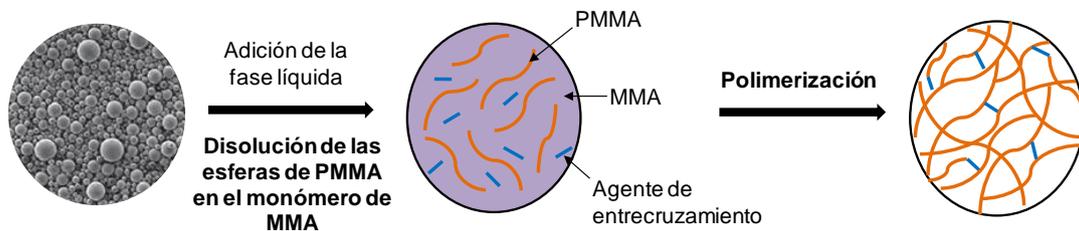


Figura I.9. Polimerización del MMA para formar PMMA.

El activador está presente sólo en los sistemas autopolimerizables y suele ser una amina terciaria (4). Su función es reaccionar con el iniciador de peróxido del sólido en polvo para crear radicales libres que inician la reacción de polimerización del monómero.

I.3.1.1. Resinas termopolimerizables

Las resinas termopolimerizables requieren la aplicación de temperatura para polimerizar. Suelen utilizarse para la construcción de bases definitivas en dentaduras completas e industrialmente para la fabricación de dientes. También se emplean en el rebasado y reparación de prótesis y se comercializan en forma de polvo y líquido o gel (se necesita disponer de una mufla especial con un agujero para poder inyectar el gel) (6).

De forma general, la manipulación de las resinas acrílicas para bases de dentadura incluye la mezcla del sólido en polvo y del componente líquido que se vierte en un molde para ser curado. La proporción entre los componentes del polvo y del líquido controla la procesabilidad del material así como los cambios dimensionales producidos durante el curado. El monómero de MMA experimenta una contracción durante polimerización en torno al 21%. Esta contracción de polimerización se reduce considerablemente si se utiliza una mezcla con una relación polvo/líquido alta. Sin embargo, si la relación polvo/líquido es demasiado elevada, la mezcla es difícil de manejar y no fluye adecuadamente en los moldes. Además, la cantidad de monómero es insuficiente para unir las microesferas de polímero, dando lugar a una elevada porosidad y aspecto granular en el material final (2).

En las resinas termopolimerizables, para conseguir una buena procesabilidad junto con una baja contracción durante la polimerización, se suele utilizar una proporción polvo/líquido de 2.5:1 en peso. Esto da lugar a una contracción de polimerización en torno al 5-6%.

La mezcla se suele realizar colocando el líquido en un recipiente y añadiendo lentamente el sólido en polvo de forma que cada partícula se moje por el monómero. La mezcla se agita con una espátula y a continuación se deja reposar hasta que alcanza una consistencia adecuada para su empaquetamiento. Durante este tiempo, debe colocarse una tapa sobre el recipiente para minimizar la evaporación del monómero lo que produciría porosidad granular y un aspecto opaco y con manchas en la superficie. Esta etapa se denomina etapa arenosa debido al aspecto de la mezcla. Tras un corto periodo de tiempo, la mezcla se vuelve pegajosa formando hilos en la espátula si se continúa mezclando; esa etapa se denomina etapa filamentosa o pegajosa. El siguiente estadio es el denominado

de masilla de trabajo, en donde el material tiene mayor cohesión y menor pegajosidad, pudiendo ser moldeado como plastilina sin adherirse a las paredes del recipiente. En este momento es cuando debe introducirse en el molde. Si se espera más tiempo el material adquiere una consistencia cauchosa y comienza a endurecer siendo difícil de moldear.

Las transiciones entre los estados arenoso, fibroso, masilla de trabajo, cauchoso y finalmente duro, se deben a cambios físicos durante el mezclado del material. Las pequeñas esferas de polímero se disuelven en el monómero ocasionando un aumento de la viscosidad. Las esferas de mayor tamaño absorben monómero y se hinchan, aumentando también la viscosidad. Durante este proceso el monómero permanece aún sin polimerizar.

El tiempo necesario para llegar a la etapa de masilla de trabajo se denomina tiempo de mezcla, mientras que el tiempo durante el cual el material permanece en la etapa de masilla de trabajo y es moldeable se denomina tiempo de trabajo. Los fabricantes de resinas intentan combinar un tiempo de mezclado corto con un tiempo de trabajo largo mediante el control de algunos factores como el tamaño de las esferas de PMMA y el peso molecular del polímero. Las esferas pequeñas con un bajo peso molecular se disuelven más rápidamente.

Las resinas termopolimerizables se preparan colocando la mezcla entre dos moldes de yeso y aplicando presión en una prensa roscada durante todo el proceso de polimerización. De esta manera se asegura que la mezcla se distribuye por todo el molde y se reducen los cambios dimensionales producidos por la contracción de polimerización mediante la utilización de un excedente de mezcla. La aplicación de una presión demasiado baja o la utilización de una cantidad de mezcla insuficiente pueden dar lugar a la formación de poros en el material final. Por otra parte, las resinas termopolimerizables también pueden ser moldeadas por inyección, utilizándose las suministradas como preformas (tipo 1, clase 2).

El curado de la resina se lleva a cabo introduciendo la prensa en un baño de agua o en un horno. Existen muchos ciclos de curado posibles y para su elección hay que tener en cuenta los siguientes factores:

- el iniciador de peróxido de benzoilo comienza a descomponer rápidamente formando radicales libres por encima de los 65°C;
- la reacción de polimerización es muy exotérmica;

- el punto de ebullición del monómero de MMA es de 100.3°C y si la temperatura de la mezcla se eleva por encima, el monómero comienza a hervir formando poros en las zonas más calientes del molde;
- es importante alcanzar un alto grado de polimerización ya que tanto la presencia de monómero residual como la de polímero de bajo peso molecular, dan lugar a propiedades mecánicas pobres y la posibilidad de producir reacciones alérgicas.

Teniendo estos aspectos en consideración, cada fabricante suele recomendar ciclos de curado específicos. Un ciclo común consiste en calentar la prensa que contiene el molde a 70°C durante 7 horas seguido de un calentamiento a 100°C durante 3 horas. Durante las primeras 7 horas se produce la mayor parte de la polimerización, alcanzando el material temperaturas de hasta 100°C debido a la exotermicidad de la reacción de polimerización; las últimas 3 horas son necesarias para asegurar la completa polimerización de las zonas de mayor espesor de material.

Antes del desmoldeo de la base de la dentadura, la prensa se deja enfriar a temperatura ambiente, lo que puede producir la creación de tensiones internas en el material ya que el coeficiente de expansión térmica de la resina es unas diez veces mayor que el del yeso, por lo que se recomienda enfriar lentamente.

1.3.1.2. Resinas autopolimerizables

Las resinas acrílicas autopolimerizables tienen su campo de aplicación en las reparaciones de prótesis parciales o totales, en el rebase directo e indirecto de las mismas y en la construcción de portaimpresiones individuales. Se comercializan también como mezclas bicomponentes de un sólido en polvo y de un componente líquido y su composición es casi igual que la de las resinas de termocurado a excepción de que el activador se incluye en el líquido (6).

En las resinas autopolimerizables, el mezclado del sólido en polvo y del líquido se realiza de la misma forma que para las resinas autopolimerizables. Tras la mezcla, se produce un aumento gradual de la viscosidad del material hasta llegar al estado de masilla de trabajo. Las esferas de polímero más pequeñas se

disuelven en el monómero mientras que las de mayor tamaño se hinchan por absorción del mismo. A este proceso le acompaña el comienzo de la polimerización del MMA iniciada por el peróxido en el sólido en polvo y el activador (presente en el líquido) lo que da lugar a un aumento de la viscosidad. En general, las resinas autopolimerizables alcanzan el estado de masilla de trabajo pronto y muestran un tiempo de trabajo corto. A los pocos minutos de alcanzar la consistencia de masilla, la velocidad de polimerización aumenta rápidamente ocasionando un gran incremento de la temperatura y haciendo que el material se vuelva duro y poco manejable (2).

El corto tiempo de trabajo, la mayor proporción de monómero residual y las propiedades mecánicas inferiores (debido a la menor conversión de polimerización) de las resinas autopolimerizables en comparación con las resinas termopolimerizables, por lo general restringe la utilización de este tipo de resinas en reparaciones y rebases. También la estabilidad del color es menor debido a la presencia de aminas terciarias que se oxidan fácilmente y a una mayor absorción de agua.

Algunas resinas autopolimerizables son vertibles usándose para fabricar bases de dentaduras. En estas resinas la proporción polvo/líquido es baja dando lugar a una consistencia muy fluida. La mezcla se coloca en un molde flexible (por ejemplo de silicona) y se deja curar a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura ambiente. Estas resinas se procesan con mayor rapidez y se desmoldean con facilidad y presentan un menor trabajo de acabado. Como desventajas de estas resinas se incluyen: una mayor polimerización residual, menores propiedades mecánicas y posibles distorsiones debido a la utilización de un molde flexible. Para solventar estas limitaciones, se pueden curar estas resinas con temperatura y aplicación de presión simultáneamente, lo que ayuda a aumentar el grado de conversión y a conseguir una mayor adaptación del material al molde, disminuyendo la contracción durante la polimerización.

I.3.1.3. Resinas fotopolimerizables

Las resinas fotopolimerizables para bases de dentaduras fueron introducidas en el mercado en 1983. Para polimerizarlas se emplea una fuente de

luz de longitud de onda entre 400-500 nm. Este sistema elimina la necesidad de usar mufla, encerado y tanques de hervido.

Las resinas fotopolimerizables están formadas típicamente por una mezcla de monómero de dimetacrilato de uretano, partículas nanométricas de sílice y microesferas de PMMA. Se añaden pequeñas cantidades de iniciadores fotosensibles (canforoquinonas) y activadores (aminas) como fuentes de radicales libres (7). El material se suele suministrar pre-mezclado en forma de láminas flexibles las cuales están protegidas de la luz ambiente. No pueden ser curadas bajo presión en un molde y la superficie del material se recubre con un compuesto no reactivo (carboximetil celulosa) para evitar la polimerización por el oxígeno del aire.

Entre las ventajas de este tipo de resinas se encuentran su amplia versatilidad, un contenido en monómero residual mínimo, un tiempo de trabajo corto y propiedades físicas similares a las de las resinas acrílicas termopolimerizables. Entre sus desventajas están su elevada absorción de agua y la pobre adhesión a los dientes (7). Estos materiales son muy útiles cuando se producen bases de dentaduras huecas.

La radiación microondas puede usarse alternativamente para activar la polimerización. En este caso, se puede concentrar el calor específicamente en la resina aumentando la eficiencia respecto a otros métodos.

I.3.2. Estructura y propiedades de las resinas acrílicas para uso dental

Las resinas acrílicas de uso dental pueden ser consideradas como materiales compuestos en los que las esferas de PMMA, que inicialmente forman parte del sólido en polvo, se integran en una matriz de material recién polimerizado, tal y como se muestra en la Figura I.10. El grado en que ambas partes se integran afecta las propiedades mecánicas del material compuesto. Durante la mezcla y el estado de masilla de trabajo, el monómero del componente líquido puede penetrar las capas más externas de las esferas de PMMA las cuales son susceptibles de disolverse en el mismo debido a su bajo nivel de entrecruzamiento de cadenas. Durante la polimerización del monómero, las esferas y la matriz se integran

debido a que las cadenas de polímero se intercalan. El grado de intercalación depende de factores como el peso molecular de las esferas de PMMA, la relación polímero/monómero y el tiempo durante el que el polímero y el monómero están en contacto antes de iniciarse la polimerización. En las resinas termopolimerizables, el material a menudo permanece en el estado de masilla de trabajo durante varios minutos antes de ser curado, lo cual deja un tiempo adecuado para que el monómero se intercale entre las esferas de polímero. En las resinas autopolimerizables, en cambio, el monómero comienza a polimerizar inmediatamente tras mezclar el componente líquido con el sólido en polvo dando lugar a un menor tiempo para la intercalación.

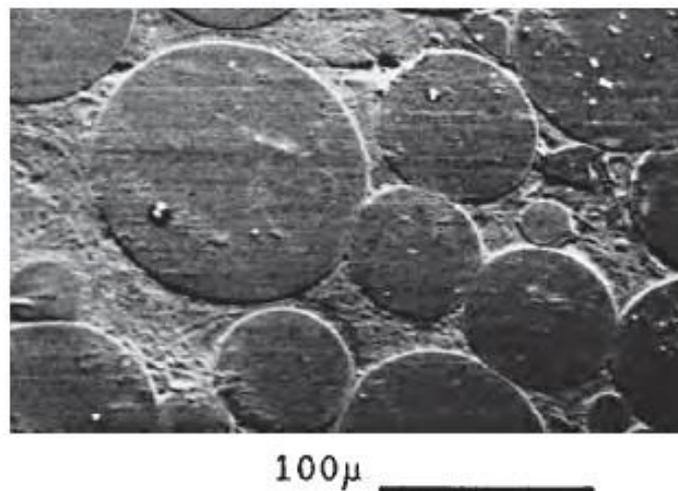


Figura I.10. Microestructura de una resina acrílica mostrando la estructura de esferas de PMMA en una matriz de monómero recién polimerizado y polímero disuelto (2).

Desde un punto de vista estético, las resinas acrílicas para fabricar bases de dentaduras se encuentran disponibles en un amplio abanico de tonalidades y grados de opacidad. El valor de la temperatura de transición vítrea puede variarse dependiendo del peso molecular promedio y del nivel de monómero

residual. Un valor típico de T_g para una resina acrílica termopolimerizable es 105°C lo cual está muy por encima de las máximas temperaturas que alcanzan durante un uso normal. Algunos pacientes pueden causar distorsiones al lavar las prótesis en agua hirviendo ya que el módulo elástico disminuye y la fluencia aumenta cerca de la T_g . Las temperaturas de transición vítrea de las resinas autopolimerizables suelen ser menores que las de las resinas termopolimerizables, siendo 90°C un valor típico, y pueden reducirse hasta 60°C o menos si el peso molecular del polímero es bajo o si existe demasiado monómero residual. Esto ocurre cuando el material no es curado correctamente y es más común en las resinas autopolimerizables. Las resinas fotopolimerizables poseen los mayores valores de T_g .

Las resinas acrílicas tienen baja densidad (aprox. 1.2 g/cm^3) debido a que están compuestas por átomos ligeros como el C, O e H. Esto permite fabricar prótesis ligeras y, en el caso de las prótesis superiores, minimiza el desplazamiento debido a fuerzas gravitacionales. Sin embargo, esta es también la razón de que no sean radiopacas por sí mismas, ya que el C, O e H son pobres absorbentes de los rayos X. Dado que la absorción de rayos X es una de las principales técnicas de análisis utilizadas en la detección de fragmentos inhalados o ingeridos, esto constituye una desventaja.

Las resinas acrílicas se pueden considerar buenos aislantes térmicos. Esto también es una desventaja ya que los tejidos orales se guían de los estímulos térmicos para mantener una buena salud oral de la mucosa. Al usar prótesis fabricadas con este material, los pacientes puede perder parte de los reflejos que les protegen de la ingesta de bebidas o alimentos demasiados fríos o calientes.

En relación a las propiedades mecánicas, comparados con las aleaciones de Cr/Co y acero inoxidable, las resinas acrílicas son materiales blandos, flexibles y poco resistentes. Sin embargo, construyendo las bases de dentadura con suficiente espesor las resinas acrílicas proporcionan una rigidez y resistencia adecuadas. La resistencia transversal de una resina acrílica es suficiente para resistir la fractura por las fuerzas masticatorias, aunque tanto la resistencia a la fatiga como la resistencia al impacto es relativamente baja y pueden dar lugar a la fractura del material. La resistencia al impacto del material es esencialmente una medida de su tenacidad y mide la energía necesaria para iniciar y propagar una grieta en el seno del mismo. Las resinas acrílicas son materiales sensibles a la entalla ya que

estos puntos sirven de inicio para la formación y propagación de dichas grietas. El agrietamiento también puede aparecer en la superficie de la resina acrílica y puede originarse por tres mecanismos principales: ciclos de secado y absorción de agua (pacientes que tienen como hábito ponerse y quitarse la dentadura a menudo) que originan tensiones en la superficie del material; la colocación de dientes de cerámica con un coeficiente de expansión térmica distinto al de la resina acrílica, lo cual origina agrietamiento en la base de los mismos; y la adición de nuevo monómero de MMA durante la reparación de la resina.

Los valores de dureza Vickers de las resinas acrílicas son relativamente bajos, especialmente si se comparan con las aleaciones usadas en odontología. Esto predispone a estos materiales a ser desgastados por abrasión causada por alimentos, productos limpiadores, etc.

En cuanto a las propiedades químicas y biológicas, las resinas acrílicas absorben agua lentamente hasta alcanzar el equilibrio con un 2% de absorción tras un periodo que dura entre varios días y semanas, según la dureza de la dentadura. En las capas superficiales, en cambio, la pérdida y ganancia de agua se da rápidamente, sobre todo si existe agrietamiento. Aunque esto produce cambios dimensionales insignificantes, la absorción de agua está asociada a la habilidad de ciertos microorganismos de colonizar la superficie de la resina acrílica, si bien el crecimiento de los mismos puede prevenirse con una limpieza frecuente.

La porosidad también es una característica importante. El metacrilato de metilo y otros monómeros se evaporan fácilmente a temperatura ambiente. Si esto ocurre durante el manejo o procesado de la resina, el material resultante será poroso y esto no sólo debilita el material sino que también puede dar lugar a malos olores o sabores ya que los poros pueden alojar residuos o partículas contaminantes (4).

Se han registrado muy pocos casos de alergias a las resinas acrílicas y en particular a los residuos de monómero de MMA, aunque los pacientes que no son alérgicos pueden sufrir irritaciones si los niveles de monómero residual son elevados (2, 8). La norma ISO para bases de dentaduras (9) indica los valores máximos de monómero residual permitidos según el tipo de resina acrílica, los cuales son 2.2% para los tipos 1, 3, 4 y 5 (resinas termopolimerizables, termoplásticos, resinas fotopolimerizables y polimerizables por microondas), y 4.5% para el tipo 2 (resinas autopolimerizables). En la misma norma se insta a los

fabricantes de resinas a recomendar las condiciones óptimas de curado para cada resina ya que es la mejor forma de reducir la proporción de monómero residual.

Algunas de las resinas acrílicas descritas anteriormente han sido modificadas para mejorar propiedades como la resistencia al impacto, resistencia a la fatiga o radiopacidad (2). La resistencia al impacto de un polímero acrílico puede mejorarse significativamente añadiendo un elastómero. El elastómero es capaz de absorber la energía del impacto previniendo la fractura de la resina. Una alternativa a la adición de elastómeros en la formulación, es la utilización de copolímeros acrílico-elastómero, como el metacrilato de metilo-butadieno o el metacrilato de metilo-butadieno-estireno. Aunque estos copolímeros pueden aumentar hasta 10 veces la resistencia al impacto, no son utilizados normalmente debido a su elevado precio.

Por otro lado, la resistencia a la fatiga de las resinas acrílicas se ha intentado mejorar mediante la adición de nanofibras de carbono. Si estas se encuentran correctamente orientadas, mejoran las propiedades del material aumentando su dureza y su resistencia a la flexión, así como reduciendo la posibilidad de fractura por fatiga. Las nanofibras se pueden utilizar como fibras aisladas o formando tejidos, pero en cualquier caso deben estar en íntimo contacto con la matriz de resina por lo que a veces son funcionalizadas y preimpregnadas de resina formando una fina lámina que es añadida luego a la base de la dentadura. Sin embargo, esta técnica no es muy utilizada porque: se necesita un alto grado de alineación de las fibras de forma que coincidan con las zonas de la dentadura bajo esfuerzos de tensión; si la adhesión entre las fibras y la matriz de resina no es buena se puede llegar a debilitar la estructura; el proceso de fabricación de la dentadura se complica y el aspecto final de la misma empeora debido al color negro de las fibras. Como alternativa a la adición de fibras de carbono se han propuesto las fibras de aramida, fibras de polietileno y fibras de vidrio. Las fibras de aramida son de particular interés ya que tienen una resistencia a la tracción mucho mayor que las del nylon y un módulo elástico unas 20 veces superior al de las fibras de vidrio comunes; también poseen una mayor mojabilidad por los monómeros de metacrilato de metilo no requiriendo tratamientos superficiales previos para ser incorporadas como refuerzo en este material, aunque su color amarillento puede perjudicar su apariencia. El refuerzo con fibras de vidrio es potencialmente el método más fácil para mejorar la resistencia a la fatiga de una

resina acrílica, pero presentan algunos inconvenientes relacionados con la preparación del vidrio y la orientación de las fibras. Una adhesión pobre entre la fibra y la matriz puede deteriorar más que mejorar las propiedades mecánicas del material, por lo que recientes estudios proponen preimpregnar las fibras con polímero antes de incorporarlas a la matriz resínica.

Finalmente, se han realizado numerosos intentos para dotar de un cierto grado de radiopacidad a las resinas acrílicas para bases de dentaduras. En la Tabla I.2 se resumen algunos de los métodos sugeridos los cuales se basan principalmente en incorporar átomos de mayor número atómico que el carbono. Una opción es incorporar sulfato de bario a la resina pero se necesitan grandes cantidades (en torno al 20%) para conseguir una radiopacidad suficiente, lo que deteriora las propiedades mecánicas. La alternativa más prometedora es incorporar aditivos con bromo o comonómeros.

Tabla I.2. Radiopacificadores para materiales de bases de dentaduras.

Aditivo radiopacificador	Comentarios
Insertos metálicos o polvos metálicos	Pueden debilitar la estructura y la apariencia final es deficiente
Sales inorgánicas, ej. sulfato de bario	Radiopacidad insuficiente a bajas concentraciones
Co-monómeros conteniendo metales pesados, ej. acrilato de bario	El polímero posee propiedades mecánicas pobres
Co-monómeros conteniendo halógenos o aditivos, ej. metacrilato de tribromofenilo	Los aditivos pueden actuar como plastificantes y los co-monómeros son caros

pared simple (SWCNT) en 1993 (11). Estos consisten en una estructura en forma de redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas. En 2004 Konstantin Novoselov y Andrew Geim consiguieron aislar láminas individuales de grafeno utilizando una técnica de exfoliación mecánica conocida como “*Scotch Tape*”, que consiste en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleando una cinta adhesiva. Hasta ese momento se creía que el grafeno solo podía existir como constituyente básico de otros materiales grafiticos ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por ello, su obtención aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación: la de los materiales bidimensionales. En 2010 A. Geim y K. Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por sus innovadores experimentos con el grafeno, un material bidimensional con unas propiedades físico-químicas extraordinarias. En la Figura I.12 se muestran las estructuras moleculares de un fullereno, un nanotubo de carbono de pared simple y del grafeno.

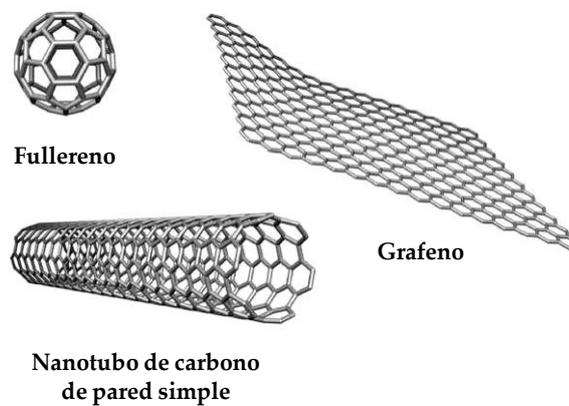


Figura I.12. Estructuras moleculares del fullereno, de un nanotubo de carbono de pared simple y del grafeno.

I.4.2. Nanoláminas de grafeno

El grafeno puede definirse como un material bidimensional donde cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante hibridación sp^2

para formar una lámina plana con estructura semejante a la de un panal de abeja (12).

Las nanoláminas de grafeno están formadas por hasta 10 capas de láminas de carbono superpuestas, siendo sus propiedades función de su dimensionalidad. Tomando como base la especificidad de sus propiedades, las nanoláminas de grafeno se pueden clasificar en tres tipos: monocapa, bicapa y multicapa (entre 3 y 10). Los tres tipos presentan propiedades comunes que permiten caracterizarlos como grafeno (13).

1.4.2.1. Síntesis de las nanoláminas de grafeno

En la actualidad existen muchos métodos para obtener nanoláminas de grafeno, pero ninguno es perfecto ya que generalmente los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable y los que generan altos rendimiento de producción dan lugar a grafenos con mayor número de defectos. Para sintetizar nanoláminas de grafeno, sobre todo para aplicaciones en electrónica, se precisa conseguir una alta calidad en la red cristalina 2D que asegure una elevada movilidad. Por otra parte, el método de síntesis debe permitir un buen control del espesor (número de láminas) de forma que sus propiedades sean uniformes.

La exfoliación mecánica consiste en separar las láminas de grafito altamente orientado (HOPG) manualmente con cinta adhesiva. Se realiza una primera exfoliación empleando cinta adhesiva y luego el grafito depositado en la cinta adhesiva se presiona sobre una superficie, generalmente sobre un sustrato de Si/SiO₂, y se frota suavemente para asegurar el contacto entre las laminillas de HOPG y el sustrato. Por último, se retira lentamente la cinta adhesiva dejando monoláminas de grafeno depositadas sobre el sustrato junto con copos de varias capas de grafeno y material grafitico. Las nanoláminas así obtenidas están unidas al sustrato sólo por fuerzas de van der Waals y pueden separarse mediante tratamientos químicos (14). Este método permite obtener grafenos de alta calidad estructural y gran tamaño (~200 µm), pero el rendimiento es muy bajo y, dado que no es posible posicionar estas láminas de manera controlada, no es un método adecuado para producir grafeno a escala industrial.

Se han propuesto tres alternativas a la exfoliación mecánica de grafito: exfoliación y estabilización de láminas individuales en disolución; crecimiento a partir de precursores orgánicos (técnicas *bottom-up*); y crecimiento catalizado sobre un sustrato. En el grafeno obtenido en disolución, una exfoliación completa a menudo modifica la estructura 2D de las láminas con la consecuente pérdida de propiedades. La síntesis a partir de precursores orgánicos, en cambio, genera macromoléculas insolubles y se produce un alto número de reacciones laterales. El crecimiento sobre un sustrato por deposición química en fase vapor (CVD) o la reducción de carburo de silicio requiere de condiciones muy específicas que deben ser controladas cuidadosamente para generar el crecimiento de las láminas de grafeno sin originar láminas secundarias o granos.

La exfoliación en fase líquida es una alternativa a la exfoliación mecánica que se basa en aumentar la distancia interlaminar entre las láminas de grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separarlas. Entre las distintas estrategias que se emplean para separarlas fácilmente se incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl y SbF₅ entre otras) o de polímeros que generan compuestos de intercalación del grafito que son exfoliados por ultrasonidos. En la Figura I.13 se esquematiza el proceso de intercalación y exfoliación de grafito para obtener nanoláminas de grafeno, mostrando que el potasio se inserta entre las láminas y reacciona violentamente con alcoholes dando lugar a láminas de espesores de hasta 30 capas que pueden ser tratadas posteriormente hasta originar grafeno.

En 2006 Ruoff y col. (15) desarrollaron un proceso en fase líquida para producir nanoláminas de grafeno. El método se basa en modificar químicamente el grafito para producir óxido de grafito (GO) que es soluble en agua. Tras realizar la oxidación mediante el método de Hummers (oxidación ácida empleando permanganato potásico en ácido sulfúrico), se obtienen varias capas fruncidas con apilamiento AB que pueden ser exfoliadas completamente por métodos mecánicos. Este método se basa en la fortaleza de las interacciones entre el agua y los grupos oxigenados introducidos en los planos basales del grafito durante la oxidación. Este carácter hidrofílico permite la intercalación del agua entre las láminas de grafito y su dispersión en láminas de grafeno individuales mediante un tratamiento térmico o con agentes químicos reductores. En la Figura

I.14 se esquematiza el proceso de obtención de grafeno mediante exfoliación en medio acuoso del óxido de grafito.

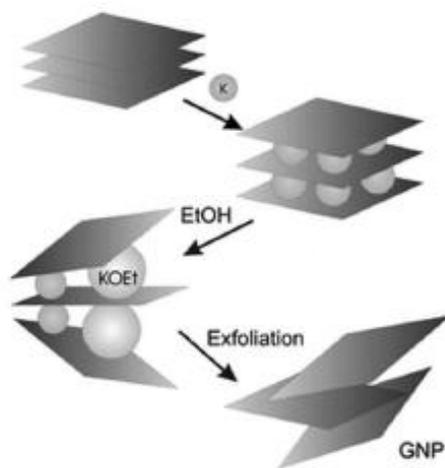


Figura I.13. Diagrama que muestra el proceso de intercalación y exfoliación para producir nanoláminas de grafeno.

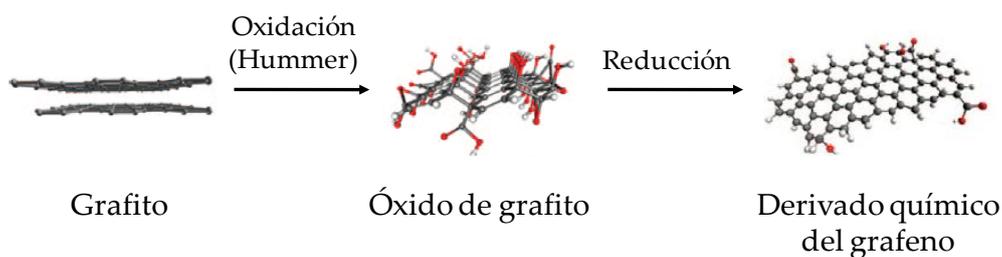


Figura I.14. Esquema del proceso de producción de nanoláminas de grafeno mediante exfoliación en medio acuoso.

Uno de los inconvenientes de la reducción en medio acuoso del GO para dar grafeno es que la eliminación de grupos oxigenados hace que las láminas sean menos hidrofílicas y tiendan a aglomerarse. Esto puede evitarse controlando el pH de la disolución de forma que se obtenga una dispersión coloidal estable. Por otro lado, debido a los procesos de oxidación y reducción, el grafeno obtenido vía disolución en medio acuoso suele presentar defectos, sobre todo átomos de carbono con hibridación sp^3 .

Los dos procedimientos anteriores forman parte del grupo de los denominados métodos *top-down*, que producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Por otro lado, se encuentran los métodos *bottom-up* en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno.

Uno de estos métodos *bottom-up* es la descomposición térmica de carburo de silicio (SiC) para conseguir la evaporación de los átomos de silicio del cristal de SiC y la grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono sobre un sustrato. Una técnica que utiliza este principio es la de crecimiento epitaxial por haces moleculares, la cual consiste en hacer crecer una capa uniforme y de poco espesor de un determinado material sobre la cara de un cristal de material semiconductor, de forma que adopte la misma estructura cristalina que éste. Se calienta el semiconductor hasta casi su punto de fusión y se pone en contacto con el material de base o sustrato para que, al enfriarse, recristalice con la estructura adecuada. Este proceso puede realizarse en fase vapor, en fase líquida o por haces moleculares. El crecimiento epitaxial por haces moleculares se produce en alto vacío o en ultra alto vacío (10^{-8} Pa) de forma que los átomos o moléculas que se van evaporando no interactúan entre ellos sino que forman un "haz" hasta alcanzar la superficie en la que se depositan. Para la síntesis de grafeno se utiliza la reducción de carburo de silicio a altas temperaturas. Este proceso es relativamente sencillo puesto que el carburo de silicio desorbe silicio en torno a 1000°C en ultra alto vacío (16, 17).

El depósito químico en fase vapor o CVD (del inglés *Chemical Vapour Deposition*) es otra técnica *bottom-up* que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico. El método se basa en la sobresaturación por carbono de un metal de transición mediante su exposición a un hidrocarburo gaseoso a elevadas temperaturas. En general, se utilizan láminas

de níquel y gas metano. Al enfriar el sustrato, la solubilidad del carbono en el metal de transición disminuye y precipita una delgada película de carbono en la superficie formando láminas de grafeno (18, 19).

Otros métodos de preparación de grafeno parten de otras formas alotrópicas del carbono como los nanotubos y las nanofibras. Los nanotubos de carbono pueden ser abiertos mediante diferentes métodos para formar hojas bidimensionales de grafeno con un ancho de decenas de nanómetros y con un grosor de un átomo (Figura I.15). Esta técnica fue desarrollada de manera simultánea por dos grupos de investigación en 2009.

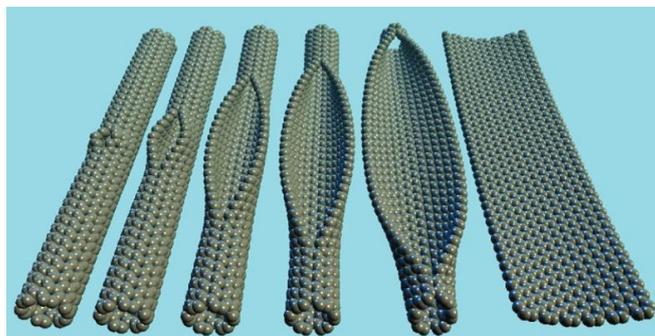


Figura I.15. Apertura de un nanotubo de carbono para originar una nanolámina de grafeno (20).

Kosynkiny col. (20) obtuvieron nanoláminas de grafeno oxidadas dispersando nanotubos de carbono de pared múltiple en ácido sulfúrico concentrado con un agente oxidante (permanganato potásico). El mecanismo de apertura de los nanotubos se basa en la propagación de la reacción de oxidación a lo largo del nanotubo en lugar de en sitios al azar (Figura I.16). El primer paso del proceso consiste en la formación del éster de manganato (Figura I.16-2), siendo el paso determinante de la velocidad de reacción. El ión permanganato se une de manera concertada a átomos de carbono vecinos. Una oxidación adicional conduce a la formación de grupos cetona (Figura I.16-3) en un medio anhidro. La yuxtaposición de estos grupos distorsiona los dobles enlaces en posición beta y gamma (indicados en rojo en las Figuras I.16-3 y I.16-4), haciéndolos más propensos al ataque del permanganato; de esta manera, la reacción se propaga a

lo largo del nanotubo en lugar de hacerlo en posiciones al azar. A medida que continúa el proceso existe más espacio disponible para los grupos cetona (Figura I.16-4) que se convierten por oxidación en ácidos carboxílicos que se alinean en los bordes de las láminas de grafeno (Figura I.16-5). Las láminas de óxido de grafeno así preparadas pueden reducirse utilizando hidracina en presencia de amoniaco, previa suspensión de las nanoláminas en una disolución acuosa con surfactante para evitar la formación de agregados, dando lugar a nanoláminas de grafeno. En la Figura I.17 se muestran las micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los nanotubos de carbono de partida y de las nanoláminas de óxido de grafeno obtenidas.

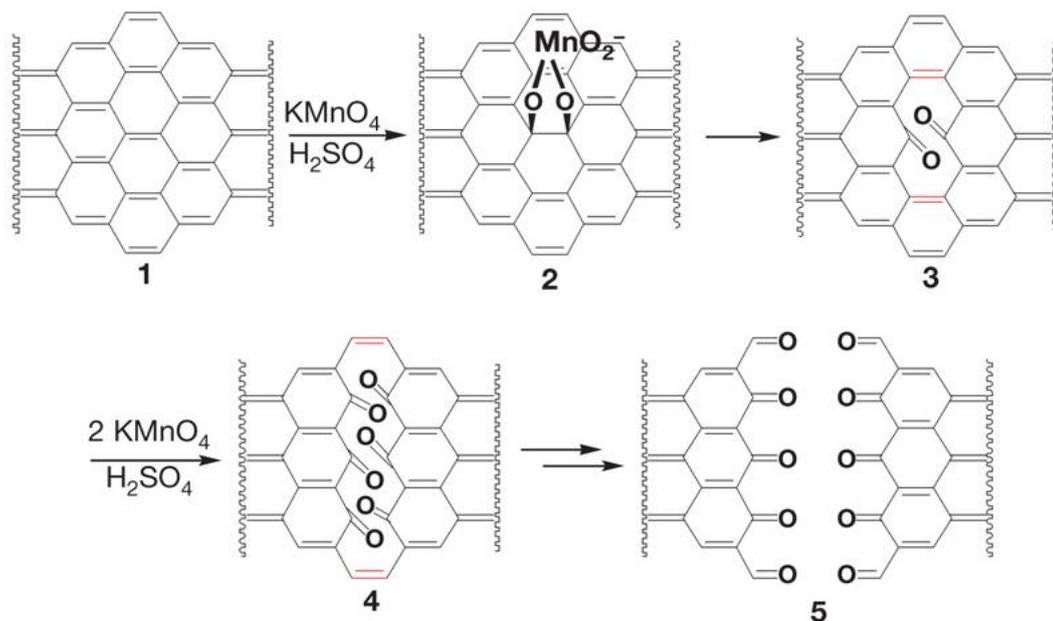


Figura I.16. Mecanismo químico de la apertura de nanotubos de carbono por oxidación ácida con KMnO_4 (20).

Jiaoy col. (21) partieron también de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) para preparar nanoláminas de grafeno mediante ablación con plasma de argón (Figura I.18). Los nanotubos se dispersan en una disolución con un 1% de surfactante y luego se depositan sobre una superficie de silicio mediante ultrasonidos. Mediante *spin-coating* se crea sobre dicha superficie una película de

unos 300 nm de polimetilmetacrilato (PMMA). La película de PMMA-MWCNT se retira por pelado de la superficie del silicio empleando una disolución de hidróxido potásico (Figura I.18.b). Tras realizar el pelado, los nanotubos embebidos en la matriz de PMMA muestran una pequeña superficie de su pared al descubierto. Tras someterla a tratamiento con plasma de Ar a 10 W, se van eliminando por ablación las paredes superiores de los nanotubos, comenzando por la superficie que no está protegida por el PMMA (Figura I.18.c). Dependiendo del diámetro y número de capas de los nanotubos de carbono de partida, así como del tiempo de tratamiento con plasma de Ar, se producen nanoláminas de grafeno en monocapa (Figura I.18.g), en bicapa (Figura I.18.f) y en multicapa (Figura I.18.e), así como nanoláminas de grafeno con un núcleo en forma de nanotubo de carbono (Figura I.18.d). Finalmente, la película de PMMA con nanoláminas de grafeno se pone en contacto con una superficie de silicio y se hace pasar vapor de acetona para eliminar el PMMA. Tras calcinación a 300°C para eliminar los residuos de polímero, se obtienen las nanoláminas de grafeno depositadas sobre la superficie de silicio.

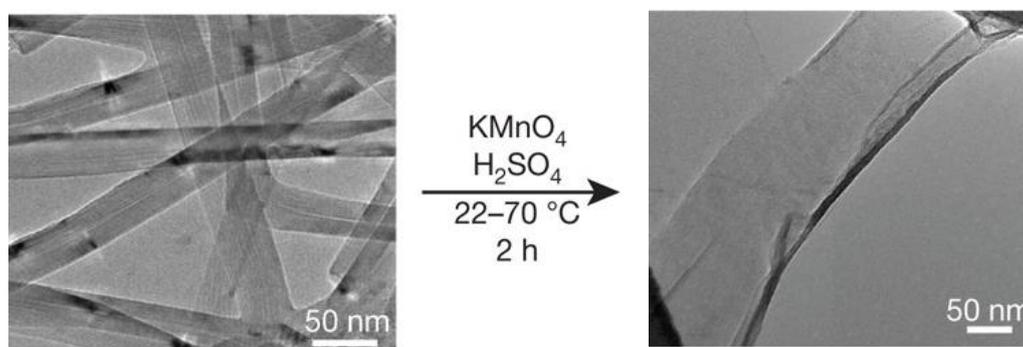


Figura I.17. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanotubos de carbono (izq.) y nanoláminas de óxido de grafeno (20).

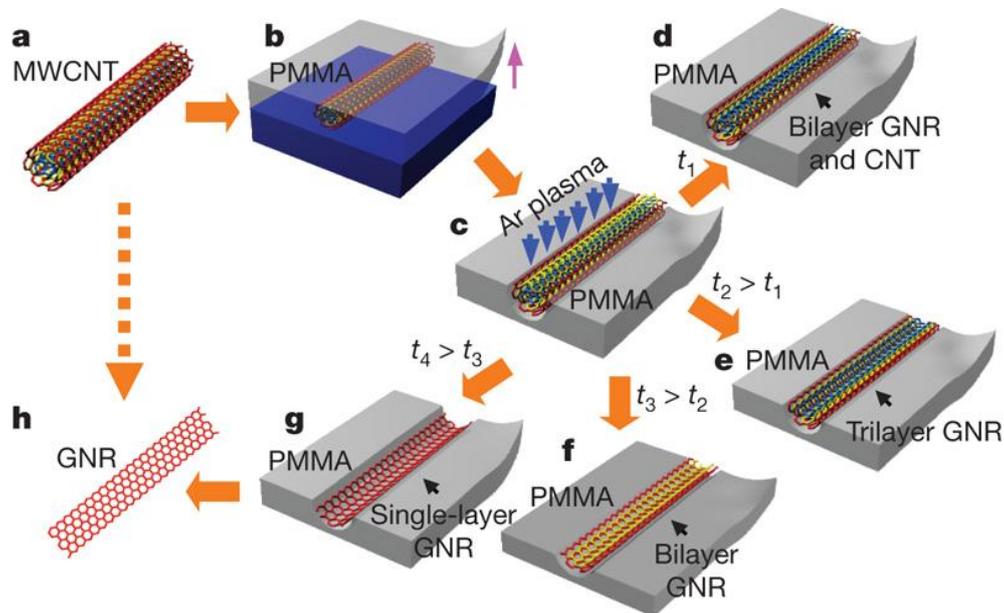


Figura I.18. Proceso de preparación de nanoláminas de grafeno (GNF) por ablación con plasma de Ar de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) (21).

I.4.2.2. Propiedades de las nanoláminas de grafeno

El grafeno es un cristal bidimensional de espesor correspondiente a un solo átomo de carbono, lo que le confiere algunas de sus extraordinarias propiedades, entre las cuales cabe destacar las siguientes:

- es casi completamente transparente y tan denso que ni siquiera el helio lo atraviesa;
- es más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero;
- es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono;
- es capaz de soportar la radiación ionizante;
- prácticamente no presenta efecto Joule, esto es, no genera calor como fruto del movimiento de electrones cuando actúa como conductor;

- tiene un gap de energía nulo lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y como un semiconductor;
- puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades (12).

Como ocurre con otras nanopartículas, las propiedades finales óptimas se alcanzan cuando el grafeno está dispersado homogéneamente en la matriz y la carga externa es transferida eficientemente a través de interacciones nanopartícula-polímero fuertes. Sin embargo, por su propia naturaleza, las nanoláminas de grafeno son difíciles de dispersar en la mayoría de polímeros debido a que sólo interaccionan de manera eficaz con polímeros que también contienen anillos aromáticos, limitando sus aplicaciones. Para aumentar la solubilidad o compatibilidad del grafeno con una mayor variedad de matrices poliméricas, así como para aumentar las interacciones interfaciales, se suele modificar químicamente las nanoláminas de grafeno introduciendo grupos funcionales (22).

1.4.2.3. Aplicaciones de las nanoláminas de grafeno

Debido a su alta movilidad de portadores y bajo nivel de ruido, las nanoláminas de grafeno poseen un alto potencial en aplicaciones en electrónica, siempre que se superen algunas limitaciones como la dificultad de producirlas en el sustrato adecuado o su incapacidad de dejar de conducir la electricidad (ya que el grafeno carece de una banda de resistividad). Entre las aplicaciones se encuentran la fabricación de transistores que operan a altas frecuencias, cables de fibra óptica de alta velocidad y súper-baterías. Al ser las nanoláminas de grafeno buenos conductores de electrones sin prácticamente calentarse, se ha propuesto su utilización en el desarrollo de pantallas táctiles aprovechando también que una lámina de grafeno puede ser totalmente transparente (por lo que no disminuye el brillo si se coloca sobre un panel de píxeles) y flexible, a la vez que resistente. Actualmente, por su transparencia, el óxido de indio es el material más utilizado en los electrodos de pantallas planas, pero por su escasez en el planeta el empleo

de nanoláminas de grafeno supone una interesante alternativa. Esta misma tecnología basada en grafeno puede aplicarse en la fabricación de sensores para cámaras fotográficas, aumentando su sensibilidad unas mil veces con respecto a las tecnologías actuales CMOS o CCD.

Algunas investigaciones también proponen la utilización de nanoláminas de grafeno para sustituir las membranas en el proceso de ósmosis inversa para la desalinización del agua, obteniendo eficiencias mucho mayores que con las membranas actuales y con menores requerimientos de energía. Por otro lado, se ha sugerido que el grafeno es capaz de absorber una gran cantidad de hidrógeno por lo que es un material muy prometedor.

También en el campo de la medicina se han realizado estudios de aplicabilidad de las nanoláminas de grafeno. Shan y col. (23) desarrollaron un sensor basado en grafeno que puede ser utilizado como biomarcador corporal para medir tanto la presión arterial como los niveles de azúcar en la sangre, así como medir el óxido nítrico en el oxígeno cuyo nivel es un indicador de anemia o enfermedades pulmonares.

Otro avance es su aplicación en el campo de la oftalmología. Las nanoláminas de grafeno son capaces de registrar a temperatura ambiente las ondas procedentes de todo el espectro luminoso, desde las ondas infrarrojas hasta las ultravioletas pasando por el espectro visible. Aprovechando estas propiedades, Liu y col. (24) desarrollaron un fotodetector de banda ancha y alta capacidad de respuesta a temperatura ambiente, que podría ser utilizado no sólo en cámaras fotográficas sino también en lentes de contacto, prótesis ópticas, etc. Para aumentar la sensibilidad de dichos sensores (ya que con un solo átomo de espesor el sensor sólo absorbe 2.3% de la luz que recibe dando una señal eléctrica pobre), en lugar de medir los electrones liberados cuando la luz infrarroja incide sobre el grafeno, estos investigadores amplificaron la señal midiendo como la luz afecta a una corriente situada junto a las nanoláminas de grafeno.

Algunos estudios han demostrado que las nanoláminas de grafeno combinadas con caucho, polidimetilsiloxano u otros polímeros similares puede ser un material idóneo para la creación de músculos artificiales, dado que la estimulación eléctrica sobre dicho material compuesto permite controlar la tensión y relajación del mismo, haciendo de él un músculo biónico eficiente (25). También se ha investigado su uso como películas protectoras frente a la corrosión de

dispositivos metálicos utilizados como implantes (26), para la fabricación de prótesis más resistentes e incluso como potencial terapia frente al cáncer. En este último aspecto, Fiorillo y col. (27) realizaron un estudio preliminar sobre la utilización de nanoláminas de óxido de grafeno como inhibidor selectivo de la expansión proliferativa de células madres cancerígenas de varios tipos de tumores, sin resultar tóxico para las células cancerígenas no-madres y los fibroplastos normales.

Debido a su extremadamente baja densidad, tanto las nanoláminas como las nanofibras de grafeno son fácilmente inhalables durante su manipulación. Esto puede ser potencialmente peligroso desde el punto de vista toxicológico, aunque no existen suficientes estudios que lo corroboren. En un estudio *in vitro* realizado por Li y col. (28) se encontró que los bordes de las nanoláminas de grafeno son capaces de cortar o perforar las paredes de células de tejido humano.

De manera análoga a otros nanomateriales utilizados en medicina, la toxicidad del grafeno está muy asociada a su funcionalización superficial. Numerosos estudios consideran al óxido de grafeno como potencialmente tóxico (29) debido a su solubilidad en agua y a su unión no específica a proteínas, pero no existen estudios concluyentes sobre la toxicidad de las nanoláminas de grafeno sin funcionalizar. Sin embargo, todo indica que en los próximos años aparecerán nuevos estudios relacionados con la biocompatibilidad y toxicidad del grafeno y sus derivados, dando lugar al desarrollo de nuevas aplicaciones en medicina.

I.4.3. Nanofibras de grafeno

Desde un punto de vista estructural, los filamentos nanocarbonosos se pueden clasificar como nanotubos y nanofibras de carbono. Idealmente, los nanotubos pueden describirse como capas de grafeno enrolladas para formar cilindros, bien de pared simple o bien de pared múltiple como cilindros concéntricos. El término nanofibra se utiliza para describir las estructuras filamentosas de diámetro mayor que los nanotubos. De manera característica, presentan un diámetro comprendido entre 50 y 500 nm y una longitud entre 50 y

100 μm . No deben confundirse las nanofibras, discontinuas, con las fibras de carbono que son continuas y de varias micras de diámetro.

Dado que el descubrimiento de estas nanoestructuras es anterior a la adopción del término “grafeno”, hoy en día muchos autores se refieren a ellas como nanotubos y nanofibras de grafeno. Hay que tener en cuenta que el grafeno se conoce y se ha descrito desde hace más de medio siglo. El enlace químico y su estructura se describieron durante el decenio de 1930. Philip Russell Wallace calculó por primera vez (en 1949) la estructura electrónica de bandas (30). Al grafeno se le prestó poca atención durante décadas al pensarse que era un material inestable termodinámicamente ya que se pensaba que las fluctuaciones térmicas destruían el orden del cristal 2D dando lugar a su colapso. El término grafeno se adoptó oficialmente en 1994, después de haber sido designado en el campo de la ciencia de superficies como «monocapa de grafito».

En la Figura I.19 se muestra la estructura de los nanotubos de carbono de pared simple y de pared múltiple, así como una micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de cada uno.

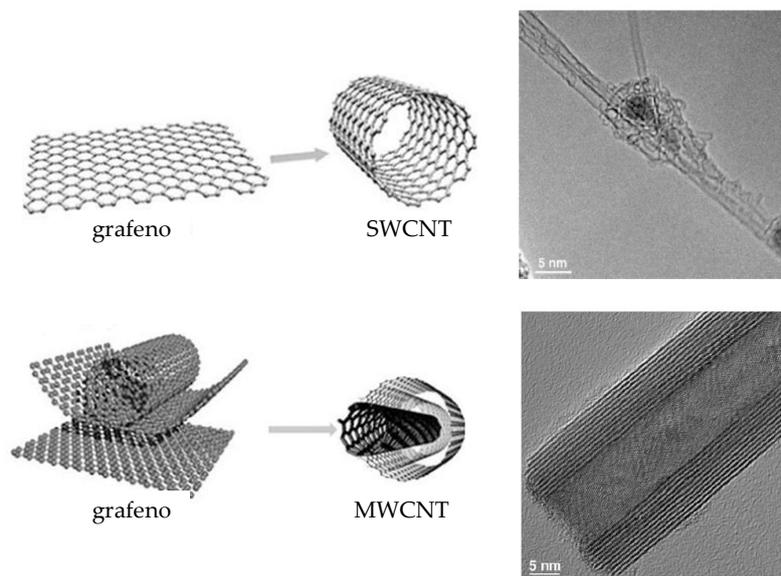


Figura I.19. Estructura de los nanotubos de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT) (30, 31).

El diámetro interno de los SWCNT varía entre 0.4 y 2.4 nm y la longitud desde pocas micras a varios milímetros. Los MWCNTs pueden considerarse como SWCNTs concéntricos, de diámetro creciente y con disposición coaxial. El número de capas de los MWCNTs oscila entre 2 y 50, de forma que su diámetro externo puede ser superior a 10 nm. La distancia entre las paredes concéntricas es de aproximadamente 0.34 nm, similar a la distancia que existe entre las capas de una estructura tridimensional de grafito (32).

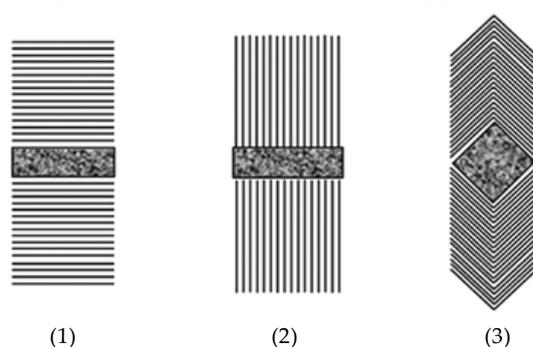


Figura I.20. Disposiciones de las capas de grafito en las nanofibras de grafito: perpendicular (1), paralela (2) y oblicua (3) con respecto a la dirección longitudinal.

En cuanto a las nanofibras de carbono o nanofibras de grafito (GNF), existen varios tipos, pudiéndose diferenciar entre nanofibras huecas y nanofibras sólidas o macizas. Existen tres tipos de GNFs sólidas dependiendo de la disposición de las capas de grafito que las constituyen, las cuales se esquematizan en los modelos bidimensionales de la Figura I.20 en los que se presenta: (1) disposición perpendicular, (2) disposición paralela y (3) disposición oblicua con respecto a la dirección longitudinal de la nanofibra. Las nanofibras con disposición perpendicular son denominadas de tipo “platelet”, “nanorods” o “nanowires”, las que presentan disposición paralela se denominan de tipo “ribbon” o cinta, y las que presentan disposición oblicua son denominadas de tipo “fishbone”, “herringbone” o raspa de pescado.

El diámetro de las nanofibras es generalmente superior al de los nanotubos y puede superar 150 nm. En el caso de las GNFs huecas, la disposición de los planos basales o capas de grafeno puede ser cualquiera de las mostradas en la Figura I.20, pero dejando un canal interno hueco (Figura I.21) (33).

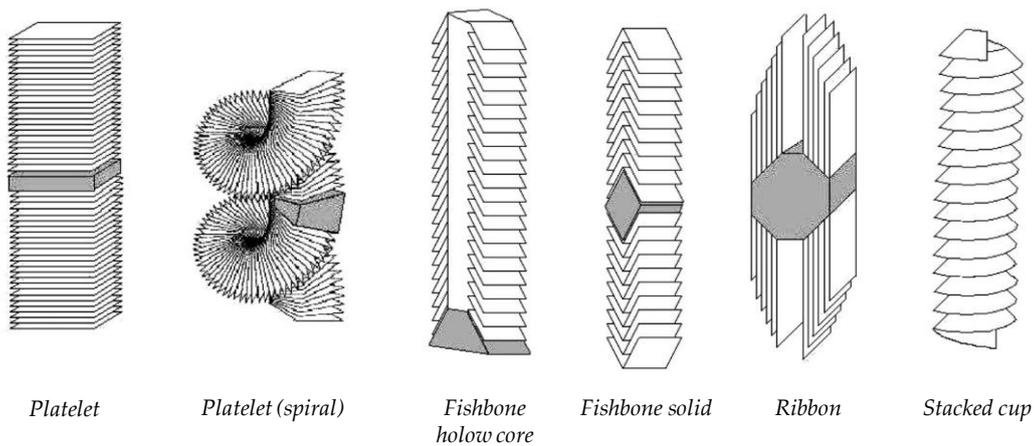


Figura I.21. Modelos tridimensionales de la disposición de las capas de grafeno en las nanofibras de grafeno huecas y sólidas.

En las nanofibras de grafeno tipo *platelet*, la estructura consiste en pequeñas láminas de grafito dispuestas perpendicularmente a lo largo del eje longitudinal. Suelen poseer un diámetro entre 20 y 100 nm. La fibra tiene que poseer una cantidad de hidrógeno considerable para poder estabilizar todos los extremos de las capas gráficas. Pueden ser rectas o enrolladas en espiral. Generalmente la partícula catalítica está situada en el centro de la fibra dando lugar a un crecimiento en dos sentidos opuestos.

En las nanofibras de grafeno tipo *fishbone*, los planos gráficas están inclinados respecto al eje longitudinal de la fibra. También precisan la existencia de hidrógeno para estabilizar los extremos de los planos. Pueden tener un hueco central o ser macizas. No hay consenso en la bibliografía sobre la forma de la sección transversal de la fibra, ya que algunos autores aseguran que la sección es

poligonal (cuadrada, hexagonal) mientras que otros consideran que posee forma de conos o conos truncados.

En las nanofibras de grafeno tipo *ribbon*, los planos grafiticos son paralelos al eje longitudinal de la fibra, como en los nanotubos de carbono, pero en este caso los planos son rectos y no están enrollados sobre sí mismos, por lo que no presentan una sección cilíndrica.

Las nanofibras de grafeno tipo *stacked cup* muestran una morfología única en la que los planos de grafeno están inclinados desde el eje de la fibra, estando los bordes de dichos planos expuestos tanto en el exterior como en el interior de la fibra. Esto hace que sean fácilmente funcionalizables mediante tratamientos químicos o térmicos. Este tipo de fibras son huecas y recientemente Kim y col. (34) demostraron que tienen una sección transversal circular y son diferentes a las GNF *fishbone*, aunque ambas vistas al microscopio electrónico de transmisión (TEM) tienen la misma proyección de planos.

Aunque la diferencia en tamaño entre los nanotubos de grafeno y las nanofibras pueda parecer insignificante, sus implicaciones son importantes. En el caso de los nanotubos, las fuerzas de Van der Waals provocan que los nanotubos formen cuerdas o se aglomeren tras ser dispersados. Además, debido a su menor tamaño, las fuerzas de Van der Waals son más fuertes que en las nanofibras, haciendo necesaria la utilización de dispersantes químicos o técnicas de funcionalización para mantenerlas dispersas. En cambio, las nanofibras están menos afectadas por las fuerzas de Van der Waals y tienden a mantenerse dispersas durante más tiempo pudiendo utilizarse métodos de dispersión menos agresivos (35).

I.4.3.1. Mecanismos de crecimiento de las nanofibras de grafeno

En la Figura I.22 se muestra un esquema de las etapas del mecanismo de formación de las nanofibras de grafeno. Existe una primera etapa de adsorción y descomposición del hidrocarburo, o del monóxido de carbono, sobre la partícula metálica que actúa como catalizador (Fe, Co, Ni). Tras esta etapa, los átomos de carbono que quedan sobre la superficie del metal reaccionan con éste, formando

un carburo superficial que es inestable en las condiciones de reacción y que se descompone rápidamente. Este proceso de segregación del carburo permite que el carbono se introduzca en el seno de la partícula metálica y difunda a través de ella o de su superficie gracias al gradiente de temperatura en la partícula metálica y al gradiente de concentración en carbono en la misma. Finalmente, una vez que el carbono alcanza el exterior de la partícula, precipita y sale de la misma formando los filamentos. Estos filamentos pueden ser sólidos o huecos. La existencia de un tipo de filamento u otro se ha adscrito al tamaño de la partícula metálica, a su estado sólido y a la diferente interacción metal-soporte (32).

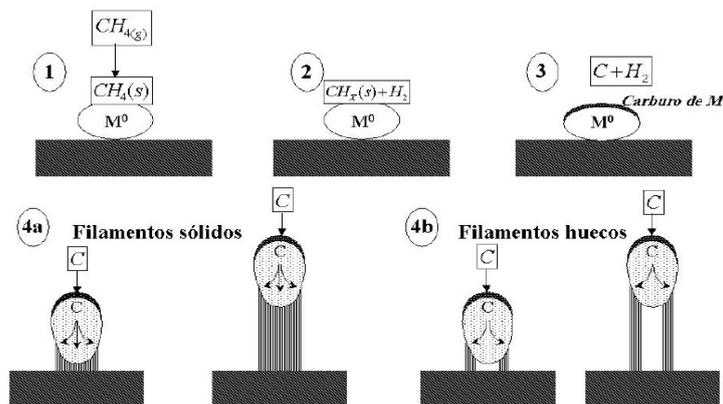


Figura I.22. Mecanismo de crecimiento de las nanofibras de grafeno (32).

En 1976 Oberlin y col. (36) estudiaron el crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas mediante técnicas de caracterización microestructural. Estos investigadores explicaron que la deposición pirolítica de carbono es responsable del engrosamiento de los filamentos, y que dicho proceso de engrosamiento es concomitante con el proceso de crecimiento. Una vez que el proceso de crecimiento termina tiene lugar el proceso de engrosamiento pirolítico, responsable de un aumento continuado en diámetro de los filamentos de carbono (Figura I.23).

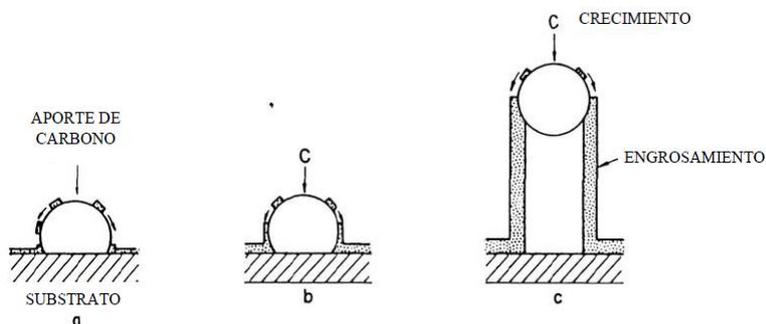


Figura I.23. Modelo de crecimiento y engrosamiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas, propuesto por Oberlin y col. (36).

Por otro lado, Baker (37) estudió el crecimiento de los filamentos de carbono a partir de la pirólisis de acetileno sobre partículas de níquel por microscopía electrónica, en atmósfera controlada y propuso un modelo de crecimiento basado en la difusión de carbono a través de las partículas catalíticas (Figura I.24). El proceso de crecimiento de los filamentos se detiene cuando la partícula catalítica es envenenada, es decir, cuando es recubierta por un exceso de carbono.

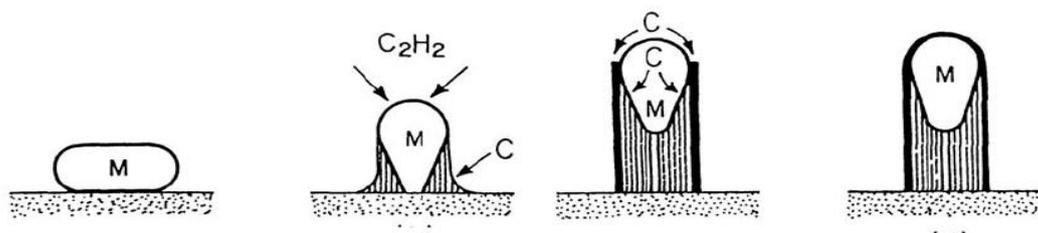


Figura I.24. Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas propuesto por Baker (37).

A los tipos de crecimiento de nanofibras de carbono anteriormente señalados hay que sumar los casos en los que las nanofibras se recubren por carbono de origen pirolítico mediante un proceso denominado deposición química en fase vapor o CVD (*Chemical Vapour Deposition*) partiendo de filamentos (nanotubos y nanofibras de carbono) ya crecidos. Con este método se pueden conseguir diámetros de varias decenas de micrómetros, dependiendo del tiempo

de residencia de las nanofibras, del tipo de gas en el reactor, de la temperatura y de la proporción de carbono/hidrógeno en la atmósfera precursora.

I.4.3.2. Procesos de fabricación de nanofibras de grafeno

Fabricación de nanofibras de grafeno en fase vapor sobre un sustrato

Las nanofibras de grafeno, al igual que los nanotubos de carbono, pueden ser fabricadas por CVD sobre un sustrato donde se depositan las partículas precursoras de los mismos. Dicho proceso de producción es discontinuo, ya que es necesaria la separación posterior de las nanofibras crecidas sobre el sustrato. Este método consta esencialmente de tres etapas. La primera etapa consiste en la reducción del catalizador a su estado elemental, que es la forma activa a partir de la cual crecen los filamentos. Este catalizador es sembrado previamente sobre el sustrato en forma de nitrato, carbonato o algún compuesto organometálico, para posteriormente hacerle pasar una corriente reductora de hidrógeno (H_2). Después de la etapa de reducción se cambia la corriente de hidrógeno que entra al reactor por una mezcla de la fuente de carbono (un hidrocarburo o monóxido de carbono) e hidrógeno y se incrementa la temperatura (entre 500 y 1100°C) para formar los filamentos. A partir de este momento comienza la nucleación y crecimiento de la fibra, a medida que la fuente de carbono se va descomponiendo y difundiendo a través del catalizador. La orientación de la “alfombra” de fibra formada se influencia por la gravedad y por el sentido del flujo de gas. La velocidad de crecimiento de las fibras puede llegar a ser de varios milímetros por minuto. Si se desea engrosar el filamento catalítico, en una tercera y última etapa se corta el flujo de hidrógeno y se mantiene el de la fuente carbonosa. A partir de este momento comienza el engrosamiento pirolítico de las fibras ya formadas (ya que el hidrógeno inhibe parcialmente el proceso de crecimiento en fase vapor), depositándose carbono sobre las paredes de los filamentos y aumentando su diámetro hasta decenas de micras. La longitud y el grosor de los filamentos se controlan seleccionando los tiempos durante la segunda y la tercera etapa, respectivamente. Otro parámetro muy importante que afecta en gran medida a la morfología de los filamentos es la temperatura del reactor. Si la temperatura es

baja la cinética de generación de los nanofilamentos es muy lenta, aunque la formación de hollín es inexistente. En cambio, si la temperatura es alta se incrementa la cinética de formación de los filamentos, pero al mismo tiempo se puede descontrolar la deposición de carbono amorfo sobre los filamentos, lo que puede engrosar su diámetro hasta micras. El flujo de gas, el metal usado como catalizador (Fe, Co, Ni, Cu, Pt...), así como su estado original (nitrato, carbonato, organometálico...) y el modo en cómo se dispersa el catalizador en el sustrato (tamaño de la partícula catalítica), también afectan a la morfología y topografía de las nanofibras que se forman sobre el sustrato (38).

La limitación más importante de este método es la imposibilidad de desarrollarlo industrialmente a precios competitivos, ya que se trata de un proceso discontinuo y de producciones muy limitadas. Sus principales ventajas son la versatilidad y el control de los diferentes parámetros que afectan al crecimiento de la fibra.

Fabricación de nanofibras de grafeno en fase vapor por la técnica del catalizador flotante

En este método, los compuestos generadores de partículas catalíticas metálicas y los gases de reacción se introducen simultánea y continuamente en la cámara de reacción (Figura I.25). Cuando las partículas de catalizador alcanzan el colector a la salida del horno se han producido nanofibras de carbono de 20-200 μm de longitud y con diámetros comprendidos entre varias decenas y varias centenas de nanómetros. Con este método se consigue un proceso continuo de fabricación de nanofibras de carbono, que en cantidades masivas presentan a simple vista el mismo aspecto que el negro de carbono o que la fibra de carbono comercial molida, es decir, es un material pulverulento negro muy fino y con una densidad aparente muy baja (32). La calidad estructural de las nanofibras de grafeno es inferior a la de los nanotubos, pues mientras estos últimos presentan los planos basales muy bien ordenados, las nanofibras crecidas mediante la técnica del catalizador flotante muestran una estructura más irregular, los planos basales están más desordenados, así como presentan mayor proporción de carbono amorfo y pirolítico. Es importante impedir la formación incontrolada e indeseada de hollín, tanto en forma de bolas como de engrosamiento excesivo de los filamentos formados, ya que los compuestos intermedios de generación de

hollín son hidrocarburos poliaromáticos que pueden condensar sobre la fibra cuando la corriente sale de la parte caliente del reactor.

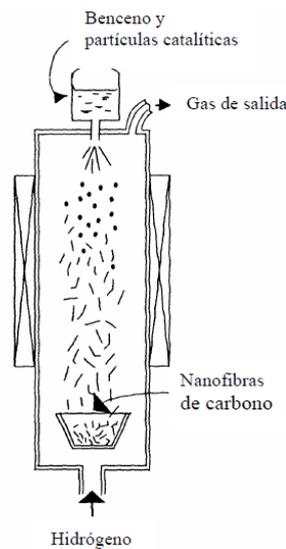


Figura I.25. Esquema del método de producción de nanofibras de grafeno por la técnica del catalizador flotante (32).

El proceso de producción de nanofibras de grafeno en fase vapor por la técnica del catalizador flotante se suele realizar a temperaturas entre 800 y 1200°C, las cuales son más altas que en el método del sustrato, para que la cinética y los rendimientos sean adecuados, al ser el tiempo de residencia mucho menor. Los materiales de partida son una fuente gaseosa de carbono (hidrocarburos o monóxido de carbono) en presencia de partículas catalíticas metálicas no soportadas. Dichas partículas catalíticas son elementos del grupo VIII de la tabla periódica (Fe, Ni, Co) o aleaciones de los mismos. Estas partículas metálicas catalizan el crecimiento de un filamento primario que posteriormente se engrosa por la deposición de carbono de origen pirolítico. Entre los hidrocarburos precursores que mejor resultado han ofrecido para la producción de nanofibras de grafeno, en cuanto a morfología y densidad de las fibras producidas, se encuentran el benceno, el metano y el acetileno. Las nanofibras de grafeno producidas a partir de monóxido de carbono presentan morfologías más

irregulares (aspectos agusanados y helicoidales), y longitudes sensiblemente menores.

El principal inconveniente de este proceso respecto al del sustrato es la dificultad de controlar las distintas variables del mismo. El tiempo de residencia de los filamentos dentro del reactor es muy pequeño, siendo la cinética de crecimiento muy alta. Por otro lado, si el tiempo de residencia o la cantidad de catalizador no son óptimos se pueden formar fibras secundarias sobre fibras primarias ya formadas.

No obstante, la facilidad de producción en continuo de las nanofibras por la técnica del catalizador flotante frente al método discontinuo del catalizador soportado en sustrato, hace que el precio de este tipo de nanofibras sea sensiblemente inferior para aplicaciones que admiten las imperfecciones estructurales intrínsecas a este método de fabricación (32).

1.4.3.3. Propiedades de las nanofibras de grafeno

Las características que poseen las nanofibras de grafeno hacen de ellas un material con un gran potencial desde el punto de vista de la fabricación de materiales compuestos. Entre las principales propiedades que presentan las nanofibras de grafeno se encuentran las siguientes (39): alta conductividad eléctrica, alta conductividad térmica, alta resistencia a la tracción, baja densidad, y bajo coeficiente de expansión térmica. Además, son materiales reciclables, presentan propiedades anticorrosivas y poseen gran capacidad de adsorción y de lubricación.

Además, las nanofibras de grafeno presentan una elevada área superficial (300-700 m²/g), siendo activa casi la totalidad de su superficie, con sitios fácilmente disponibles para la interacción química o física, particularmente en procesos de adsorción. También son capaces de adsorber y retener hidrógeno molecular. La gran relación resistencia-peso junto con su flexibilidad las hacen ideales para la fabricación de materiales compuestos. Los módulos de Young de las nanofibras de carbono son elevados y varían respecto a su relación de aspecto; de hecho, para algunas nanofibras se han publicado módulos de Young de hasta 0.87 veces el de los nanotubos de carbono (40).

Los nanotubos y las nanofibras de grafeno poseen una relación superficie-volumen menor si se comparan con las nanoláminas de grafeno debido a que la superficie interna de los mismos es inaccesible a las moléculas de polímero. Esto hace que las nanoláminas de grafeno sean potencialmente más favorables para mejorar las propiedades (mecánicas, reológicas, térmicas y de permeabilidad) de la matriz polimérica a la que son añadidas (29).

1.4.3.4. Aplicaciones de las nanofibras de grafeno

Uno de los principales campos de aplicación de las nanofibras de grafeno se encuentra en la fabricación de materiales compuestos poliméricos, en los que las nanofibras de grafeno (GNF) se utilizan principalmente como aditivo para conferir conductividad eléctrica, como aditivo para mejorar las propiedades mecánicas y el coeficiente de expansión térmica (32).

La capacidad de conferir propiedades eléctricas a los materiales poliméricos se debe a que las nanofibras de carbono pueden establecer redes conductoras altamente eficaces a bajas concentraciones. El grado de conductividad eléctrica alcanzado al adicionar GNF a una matriz polimérica depende de las propiedades morfológicas y estructurales de las mismas, del porcentaje de GNF adicionado, de las características propias de la matriz polimérica y del tipo de procesado empleado para fabricar el material compuesto. Tres son las aplicaciones principales relacionadas con las propiedades de conductividad eléctrica de los materiales compuestos de matriz polimérica con GNF:

- 1) Disipación de electricidad estática cuando se desean evitar eventuales descargas eléctricas, por ejemplo en líneas de combustibles o en equipos electrónicos sensibles.
- 2) Pintado electrostático de paneles para la industria del automóvil, consiguiéndose acabados superiores respecto al uso de otros aditivos.
- 3) Apantallamiento de radiación electromagnética.

En cuanto a sus aplicaciones como refuerzo de matrices poliméricas, las nanofibras de grafeno se plantean como alternativa a la fibra de vidrio. Por

ejemplo, en la mayoría de las aplicaciones en la industria del automóvil, se usan piezas de poliamida reforzada con fibra de vidrio. El empleo de GNF supone una ventaja adicional en este material basadas en su bajo coeficiente de expansión térmica (que en el caso de la fibra de vidrio es superior al de la matriz), lo cual puede reducir problemas de alabeo, deformación y roturas asociadas con los cambios de temperatura. También se ha demostrado la utilidad de las nanofibras de grafeno en la modificación de las características térmicas de matrices poliméricas, como la temperatura de transición vítrea (41, 42) y la temperatura de fusión de los materiales termoplásticos (43). También se ha trabajado en la sustitución parcial de negro de humo y de componentes inorgánicos por nanofibras de grafeno en neumáticos, consiguiéndose un incremento de la resistencia al desgaste de los mismos además del aumento de la conductividad eléctrica del neumático y la disminución de pérdidas de energía debidas a histéresis, manteniendo las propiedades de tracción, la resistencia y la rigidez del neumático. El aprovechamiento óptimo de las propiedades mecánicas de las nanofibras de grafeno en matrices poliméricas requiere lograr una transferencia de carga adecuada de la matriz a las nanofibras. Para conseguirlo es necesario modificar la superficie de las nanofibras para favorecer su anclaje mecánico y la adhesión química en la interfase con el material polimérico.

Una de las aplicaciones en las que se está investigando intensamente con nanofibras de grafeno en la actualidad es en la nueva generación de baterías de ión litio, recargables y de alta energía. Estos sistemas de almacenamiento de energía requieren un material para el ánodo que presente conductividad eléctrica, una superficie específica alta y una alta capacidad de intercalar iones de litio fácilmente y de forma reversible. Las GNFs son candidatas perfectas para esta aplicación (44-46). Otra aplicación es la fabricación de supercondensadores o ultracondensadores (47, 48) que requiere el uso de electrodos basados en materiales de carbono con una superficie específica alta y accesible, así como una elevada conductividad eléctrica y porosidad. También se considera la utilización de las GNFs en la tecnología de almacenamiento de hidrógeno y metano, en cuya aplicación es necesario que el material presente una relación superficie/volumen elevada, así como un control estricto de sus propiedades estructurales y superficiales. El pequeño diámetro de las nanofibras de grafeno y la posibilidad

de modificar su estructura variando los parámetros de fabricación ofrecen grandes posibilidades en este campo (49).

En cuanto a las aplicaciones de las nanofibras de grafeno en medicina, se han realizado numerosas investigaciones relacionadas con su utilización como refuerzo de materiales compuestos, sobre todo como soportes de huesos ya que presentan una densidad mucho menor que los materiales tradicionalmente utilizados en la fabricación de prótesis, tales como el titanio, el acero inoxidable o la alúmina, siendo también muy resistentes (50). Las GNFs pueden ser funcionalizadas con distintos grupos para mejorar su biocompatibilidad y/o resistencia mecánica y se ha demostrado que la energía libre de un material influye en la adhesión celular. Al variar el contenido en GNF en un material compuesto, se puede variar la energía superficial del mismo, mejorando la biocompatibilidad y regeneración ósea de los materiales compuestos utilizados en prótesis.

Existen también estudios sobre la utilización de nanofibras de grafeno en ingeniería de tejido nervioso (51) en donde se aprovechan las propiedades conductoras de las nanofibras además de sus propiedades mecánicas, y también como sistemas de administración de fármacos (52) e incluso en terapia genética (53).

Al igual que ocurre con las nanoláminas de grafeno, los estudios de toxicidad y biocompatibilidad de las nanofibras de grafeno son escasos. Todavía se desconocen los efectos que tienen los nanofilamentos de carbono en la salud. No obstante, la toxicidad de otros materiales fibrosos (como los asbestos y la fibra de vidrio) es conocida. Como ocurre con las nanoláminas de grafeno, debido a sus dimensiones y a su elevada superficie específica, las nanofibras de grafeno pueden provocar cambios en la permeabilidad y conductividad de las membranas biológicas, pueden penetrar hasta los alveolos de los pulmones o pueden ser absorbidos por las células provocando citotoxicidad bien por si mismos o bien por las sustancias que pueden llevar absorbidas. Además de su efecto en el ser humano, se debe investigar también su efecto en los microorganismos, plantas y animales en el caso de vertidos incontrolados al medio ambiente.

Si bien se han realizado algunos estudios en ambos frentes, se trata únicamente de estudios in vitro que arrojan numerosas discrepancias, sobre todo debido a la gran variedad existente de nanopartículas derivadas del grafeno.

I.5. ANTECEDENTES DE LA ADICIÓN DE DERIVADOS DE GRAFENO A RESINAS ACRÍLICAS PARA USO DENTAL

La incorporación de derivados de grafeno, como las nanofibras y nanoláminas, a las resinas acrílicas puede constituir una estrategia novedosa para mejorar sus propiedades mecánicas aumentando el módulo elástico y la tenacidad, reduciendo la aparición de grietas y/o la propagación de las mismas, así como disminuyendo el grado de contracción durante la polimerización.

La mayoría de los estudios realizados sobre la incorporación de nanopartículas de grafeno (nanotubos, nanoláminas, nanofibras) a resinas acrílicas de polimetilmetacrilato se han centrado en aplicaciones como materiales estructurales, conductores de la electricidad y recubrimientos, entre otros. Se conocen pocos estudios sobre resinas acrílicas que contienen derivados de grafeno para su uso en odontología (54-60) y la mayoría se centran en PMMA y nanotubos de grafeno.

Marrs (54) añadió distintas cantidades de nanotubos de carbono de pared simple a una resina basada en PMMA buscando mejorar su resistencia a la fatiga. Observó que la adición de hasta un 2% en peso de nanotubos de carbono producía un modesto incremento de la resistencia a la flexión pero aumentaba notablemente la resistencia a la fatiga, concluyendo que los nanotubos de carbono reforzaban la matriz polimérica e inhibían la propagación de grietas. Por otra parte, Pienkowski y col. (55) constataron que la adición de nanotubos de carbono disminuía el grado de contracción durante la polimerización de una resina basada en PMMA, así como se inhibía la liberación de monómero residual en el polímero sólido, lo que podía reducir el riesgo de la irritación local en contacto con los tejidos bucales. De hecho, los nanotubos de carbono son buenos conductores térmicos, por lo que podrían disipar el calor de polimerización de la resina acrílica evitando el deterioro de los tejidos cuando se aplica directamente en la boca. Además, los autores proponen la existencia de interacciones débiles de Van der Waals entre los nanotubos de carbono y la matriz acrílica y señalan que debido a la elevada superficie específica de los nanotubos de carbono el número de enlaces de Van der Waals es considerable, lo que justifica el aumento de las propiedades mecánicas de la resina. En otro estudio, Turagam y col. (58) analizaron la

incidencia de la adición de nanotubos de carbono en el grado de contracción durante la polimerización de una resina basada en PMMA, encontrando mayor reducción del grado de contracción al adicionar pequeñas cantidades de nanotubos de carbono (0.12-0.5% en peso). Por otro lado, Wsaama (57) añadió 0.5-1.5% en peso de nanotubos de carbono a una resina acrílica termopolimerizable y encontró peor dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica al añadir cantidades mayores del 1% en peso, lo que se correlacionó con un descenso de las propiedades mecánicas de la resina acrílica; señaló además que la intercalación de los nanotubos de carbono entre las cadenas poliméricas era responsable del gran aumento en la resistencia transversal de la resina. En otro estudio, Qasim y col. (60) añadieron 0.5-2% en peso de nanotubos de carbono a tres resinas fotopolimerizables comerciales, encontrando que la adición de los nanotubos de carbono no mejoraba la resistencia a la flexión de las resinas pero aumentaba su resistencia al impacto en diferente medida dependiendo de la formulación de la resina. Por otra parte, Alsharaeh y Aldosari describieron en una patente (61) la preparación de un material compuesto en base a estireno, metilmetacrilato y partículas de plata y de óxido de grafeno reducido que poseía propiedades antimicrobianas para su uso en prótesis o implantes.

Recientemente se ha publicado una patente (62) en la que se describe la preparación de una prótesis dental implantosoportada para la sustitución de un arco entero utilizando una resina acrílica termopolimerizable a la que se añaden nanofibras y nanoláminas de grafeno solas o en combinación con fibra de carbono o fibra de vidrio, consiguiendo una mejora en la flexibilidad y resistencia mecánica de la prótesis.

Aunque la diferencia en tamaño entre los nanotubos y las nanofibras de grafeno pueda parecer insignificante, sus implicaciones son importantes. En los nanotubos de grafeno, las fuerzas de Van der Waals provocan la formación de cuerdas o su aglomeración tras ser dispersados en matrices poliméricas. Además, debido a su menor tamaño, las fuerzas de Van der Waals son más importantes que en las nanofibras de grafeno, siendo necesario utilizar dispersantes químicos o técnicas de funcionalización para mantenerlos separados. En cambio, las nanofibras de grafeno presentan menores fuerzas de Van der Waals y tienden a mantenerse dispersas durante más tiempo requiriendo la utilización de métodos de dispersión menos agresivos (35). Por otro lado, la estructura química de las

nanoláminas de grafeno y su mayor superficie específica, facilitan su interacción con la matriz polimérica con respecto a las nanofibras de grafeno, por lo que se pueden obtener materiales compuestos en base a PMMA con propiedades diferentes. De ahí que en este estudio se hayan adicionado diferentes cantidades de nanofibras de grafeno como de nanoláminas de grafeno a una resina acrílica autopolimerizable para mejorar sus propiedades mecánicas.

Hasta donde sabemos, no se han publicado estudios científicos sobre la incorporación de nanofibras y nanoláminas de grafeno a resinas acrílicas para uso en base de dentaduras. Por ello, el objetivo de este estudio es determinar el potencial de la adición de diferentes cantidades de nanofibras y nanoláminas de grafeno en la mejora de las propiedades mecánicas de una resina acrílica autopolimerizable.

CAPÍTULO II

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Las prótesis híbridas sobre implantes dentales constituyen una opción de tratamiento rehabilitador que permite al paciente tener una dentadura fija, nueva y funcional. Consisten básicamente en una estructura formada por los implantes y una barra metálica que los estabiliza, recubierta de una resina acrílica y que soporta a su vez los dientes fijos artificiales. A menudo, la barra metálica es ferulizada para mejorar la transmisión de esfuerzos entre los implantes y la base acrílica.

Las principales causas de las reparaciones de este tipo de prótesis dentales son la pérdida de dientes artificiales y la fractura de la base acrílica.

Las resinas autopolimerizables en base a polimetilmetacrilato (PMMA) son uno de los grupos de materiales más utilizados en el laboratorio dental para la fabricación de prótesis híbridas. En general, la resistencia transversal de una resina acrílica es suficiente para resistir la fractura por las fuerzas masticatorias. Sin embargo, tanto la resistencia a la fatiga como la resistencia al impacto de este tipo de resinas son relativamente bajas y pueden dar lugar a la fractura del material. En estos procesos, la absorción de agua y la pérdida de sustancias solubles pueden acentuar el deterioro de las propiedades mecánicas, produciendo el hinchamiento y distorsión de la prótesis así como facilitar la propagación de grietas por formación de porosidad.

La incorporación de derivados de grafeno, tanto de nanofibras como de nanoláminas, a las resinas acrílicas puede constituir una estrategia novedosa para mejorar sus propiedades mecánicas aumentando el módulo elástico y la tenacidad, reduciendo la aparición de grietas y/o la propagación de las mismas, así como disminuyendo el grado de contracción durante la polimerización.

La mayoría de los estudios realizados sobre la incorporación de nanopartículas de grafeno (nanotubos, nanoláminas, nanofibras) a resinas

acrílicas de polimetilmetacrilato se han centrado en aplicaciones como materiales estructurales, conductores de la electricidad y recubrimientos, entre otros. Se conocen pocos estudios sobre resinas acrílicas que contienen derivados de grafeno para su uso en odontología y la mayoría se centran en PMMA y nanotubos de grafeno.

Por ello, el objetivo general de este trabajo de investigación es estudiar el comportamiento mecánico de materiales compuestos de resinas acrílicas autopolimerizables con diferentes cantidades de distintos derivados de grafeno para su utilización en la ferulización de prótesis híbridas sobre implantes.

Los objetivos específicos de este trabajo de investigación son los siguientes:

- Estudiar la influencia de la adición de nanofibras y nanoláminas de grafeno en las propiedades de los materiales compuestos obtenidos con una resina acrílica autopolimerizable.
- Estudiar la incidencia del proceso de envejecimiento acelerado en saliva artificial a 37°C en las propiedades mecánicas de las resinas autopolimerizables sin y con nanofibras de grafeno.

CAPÍTULO III
MATERIALES Y MÉTODOS
EXPERIMENTALES

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

III.1. MATERIALES

III.1.1. Grafeno

Las nanofibras de grafeno (NFG) utilizadas en este estudio fueron suministradas por Graphenano S.L. (Yecla, Murcia). Sus diámetros varían desde una decena de nanómetros hasta alrededor de 100 nm y sus longitudes son hasta 1000 μm , con una separación entre los planos de grafeno de 0.335-0.342 nm (63). En la Tabla III.1 se resumen las principales características de las NFG utilizadas en este trabajo y suministradas por el proveedor.

Al estudiar la topografía de las NFG mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se encuentra que poseen una estructura denominada “*stacked cup*” o de tipo “copas apiladas”, en la que los planos de grafeno están inclinados desde el eje de la fibra, dejando expuestos los bordes de dichos planos tanto en el exterior como en el interior de la fibra. Esto origina un interior de la fibra hueco, tal y como se muestra en la Figura III.1.

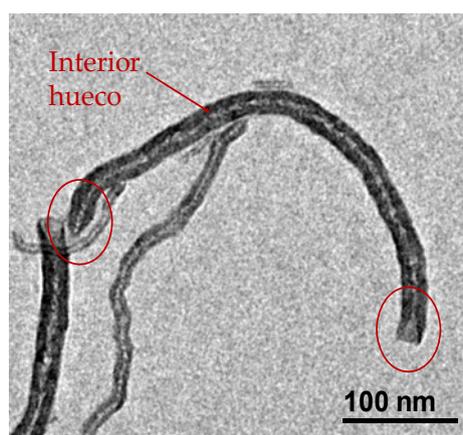


Figura III.1. Micrografía TEM de un grupo de nanofibras de grafeno tipo *stacked cup*.

Tabla III.1. Características principales de las nanofibras de grafeno (63).

Características	Propiedades	NFG		
Texturales	Área superficial (m ² /g)	70-250		
	Área de microporos (m ² /g) ^a	2-50 (2-20)		
	Volumen total de poros (cm ³ /g)	0.3-1.6		
Grado de grafitización	DRX: npg ^b	10-25 (npg del grafito ≈ 95)		
	Raman: I _D /I _G ^c	0.95-1.05 (I _D /I _G del grafito ≈ 0.6)		
Físico-Químicas	Diámetro de la fibra (nm) ^d	5-160		
	Longitud de la fibra (nm) ^d	>20		
	Contenido en catalizador (%) (CNF brutas, sin purificar)	12-20		
	Análisis elemental del producto (libre de restos de catalizador) (% mol)	C	O	H
		75-93	25-22	4.5-5.5
Térmicas	Temperatura de oxidación (°C) ^e	350-680 (520-640)		
	Productos de descomposición/ oxidación térmica	CO, CO ₂ principalmente		

^a Entre paréntesis: % de área de los microporos respecto al área superficial total.

^b Número de planos de grafeno en el cristal (npg = L_c/d_{002}); d_{002} es el espaciado interlamilar; L_c es el tamaño medio de los cristales en la dirección perpendicular a los planos basales de grafeno.

^c I_D/I_G: cociente entre las intensidades de las bandas D y G en el espectro Raman.

^d Determinado por conteo de al menos 200 NFG en imágenes TEM.

^e Entre paréntesis: rango de temperaturas correspondientes al máximo de oxidación.

En la Figura III.2 se muestran las imágenes TEM de las NFG a distintos aumentos, las cuales muestran una elevada heterogeneidad tanto en los diámetros como en la longitud de las mismas.

La composición química, estado químico y estructura electrónica de las NFG se evaluó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las nanofibras de grafeno están compuestas por 91 %at de carbono, 2.5 %at de silicio y 6.5 %at de oxígeno, siendo la relación O:C de 1:14. La presencia de silicio se atribuye a residuos del catalizador durante la síntesis sobre el que crecen las nanofibras (64-66). Por otro lado, la baja proporción de oxígeno procede del proceso de síntesis y no de una funcionalización posterior ya que, según la

literatura, la relación O:C oscila entre 1:10 y 1:14 en las nanofibras sin funcionalizar (67, 68).

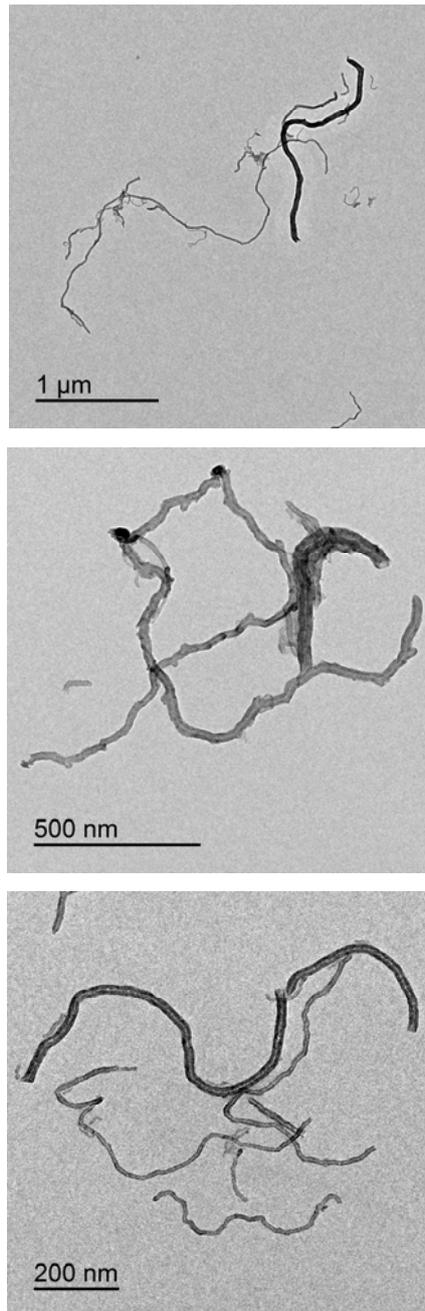


Figura III.2. Imágenes TEM de las nanofibras de grafeno (NFG).

En las Figuras III.3.a-c se muestran las deconvoluciones de los fotopicos XPS de alta resolución correspondientes al O1s, C1s y Si2p_{3/2} respectivamente a partir de las energías de enlace registradas en la bibliografía (68). A partir de estas curvas se determinaron los tipos de enlace de los elementos en las NFG, los cuales se resumen en la Tabla III.2.

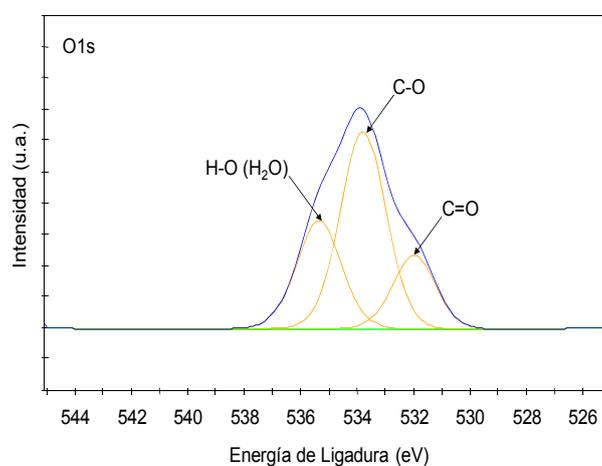


Figura III.3.a. Espectro XPS de O1s de las nanofibras de grafeno.

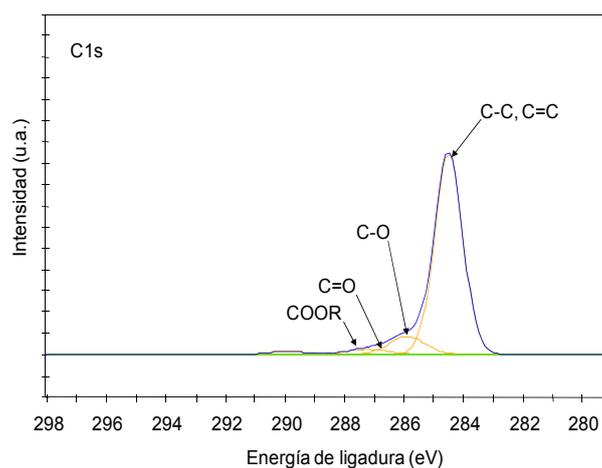


Figura III.3.b. Espectro XPS de C1s de las nanofibras de grafeno.

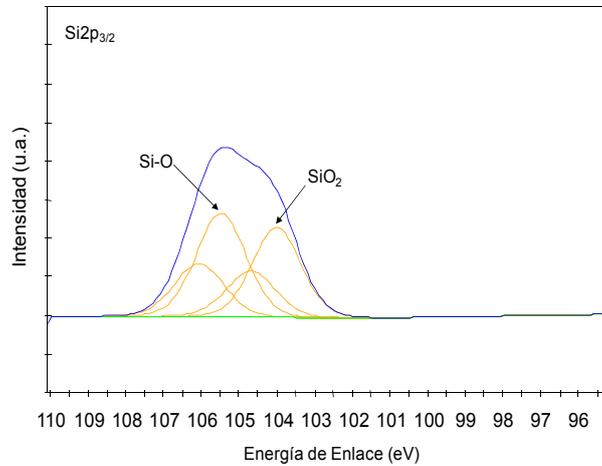


Figura III.3.c. Espectro XPS de Si2p_{2/3} de las nanofibras de grafeno.

Tabla III.2. Composición porcentual superficial de las nanofibras de grafeno. Deconvolución de los fotopicos XPS de alta resolución.

Fotopico	Energía de enlace (eV)	Tipo de enlace	Porcentaje (%at)
C1s	284.5	C-C, C=C	84
	285.9	C-O	10
	287.2	C=O	4
	290.0	COOR	2
O1s	532.0	C=O	19
	533.8	C-O	52
	535.3	OH	29
Si2p	104.0	SiO ₂	46
	105.5	Si-O	54

El análisis químico superficial de las NFG mostró un elevado contenido en grupos C=C y C-H (84 %at) como era de esperar. También se encontró un elevado contenido en grupos oxidados (16 %at), fundamentalmente grupos hidroxilo y, en menor proporción, grupos carbonilo (4 %at) y carboxilo (2 %at).

Las nanoláminas de grafeno (NLG) utilizadas en este estudio se comercializan bajo el nombre de AvanGRP y fueron suministradas por Avanzare

Nanotechnology (*Logroño*). Se trata de pequeños apilamientos de láminas de grafeno con baja densidad ($< 0.2 \text{ g/cm}^3$) y alta superficie específica. La pureza del material es cercana al 98.5% y el tamaño de partícula promedio es de $2 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$ y poseen menos de 10 nm de espesor (69).

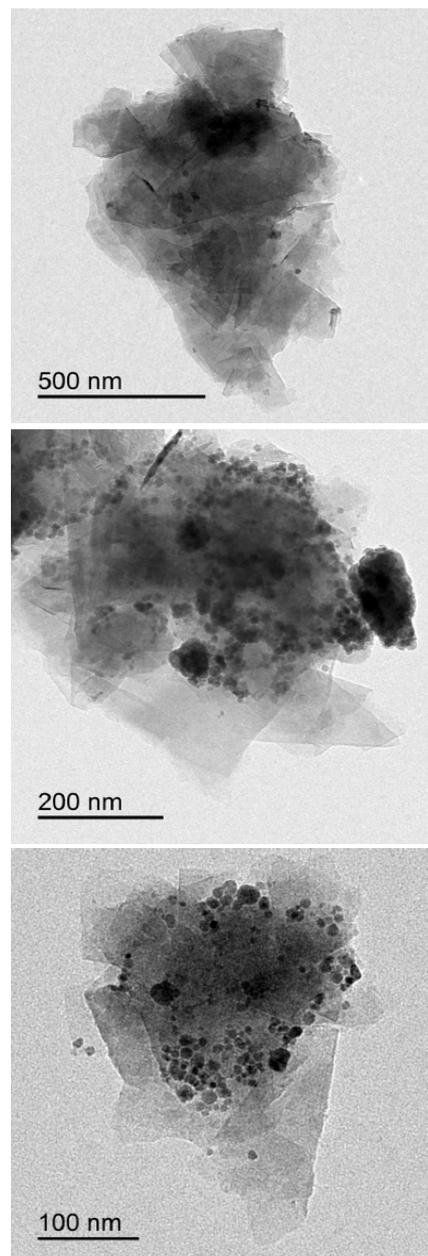


Figura III.4. Imágenes TEM de las nanoláminas de grafeno (NLG).

En la Figura III.4 se muestran las micrografías TEM de las nanoláminas de grafeno a distintos aumentos mostrando un mayor apilamiento de láminas en algunas zonas que en otras (zonas más oscuras).

El análisis químico superficial de las nanoláminas de grafeno mediante XPS muestra que su composición consiste en 90.1 %at de carbono y 9.9 %at de oxígeno, siendo la relación O:C de 1:9, que según la literatura (70) se corresponde a nanoláminas sin funcionalizar. Mediante la deconvolución de los fotopicos XPS de alta resolución correspondientes al O1s (Figura III.5.a) y al C1s (Figura III.5.b) se encontró un elevado contenido en especies C-C de tipo grafítico (67 %at) y en especies C-H (23 %at).

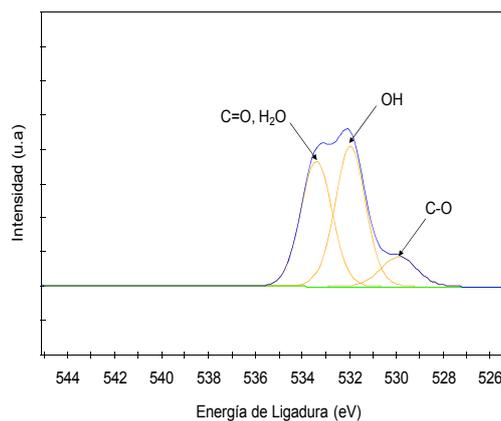


Figura III.5.a. Espectro XPS de O1s de las nanoláminas de grafeno.

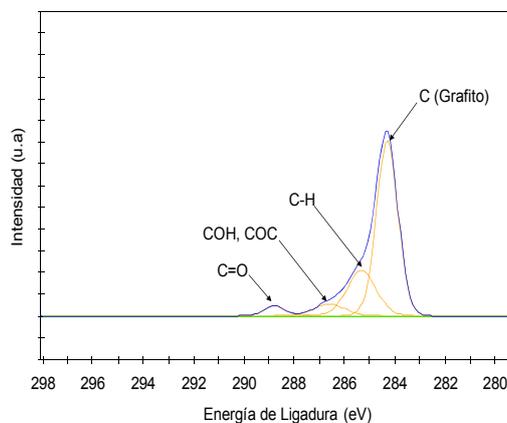


Figura III.5.b. Espectro XPS de C1s de las nanoláminas de grafeno.

También se encontraron especies oxidadas (10 %at) sobre todo grupos hidroxilos (OH) y carbonilo (C=O), tal y como se resume en la Tabla III.3.

Tabla III.3. Composición porcentual superficial de las nanoláminas de grafeno. Deconvolución de los fotopicos XPS de alta resolución.

Fotopico	Energía de enlace (eV)	Tipo de enlace	Porcentaje (%at)
C1s	284.3	C (grafito)	67
	285.3	C-H	23
	286.6	COH, COC	7
	288.8	C=O	3
O1s	529.9	C-O	11
	532.0	OH	47
	533.4	C=O, H ₂ O	42

III.1.2. Resinas autopolimerizables

En este estudio se utilizaron dos resinas autopolimerizables comerciales en base a polimetilmetacrilato (PMMA). Ambas resinas se suministran en forma de sólido en polvo (polímero) y otro componente líquido (monómero).

La resina Kiero Resina Auto (*Kuss Dental S.L., Madrid*), denominada "RK" en este estudio, es una resina autopolimerizable en base a metacrilato de metilo (MMA), con un catalizador libre de aminas terciarias y exento de cadmio, y se utiliza para prótesis definitivas y provisionales, composturas y rebases. El tiempo de fase líquida y plástica es de 3 y 4 minutos respectivamente y la relación de mezcla es de 10 g de sólido en polvo por cada 5-7 ml del componente líquido. La polimerización se realiza entre 45-55°C, con una presión igual a 2-3 bares durante 20-30 minutos y el aspecto final es de color rosa opaco.

La resina Pi-Ku-Plast (*Bredent Group Spain S.L., Valencia*), denominada "RP" en este estudio, consiste en una resina de pincel autopolimerizable en base a MMA indicada para el modelado de construcciones protésicas (piezas secundarias en ataches o coronas, unión de piezas sin tensión de coronas para

soldar o en cera para colar, creación de muñones falsos, modelado de cofias sobre escayola, etc.) mediante la técnica de sal y pimienta. Polimeriza a presión y temperatura ambiente y su aspecto final es amarillo traslúcido.

En la Figura III.6 se muestra el aspecto del componente sólido de las resinas RK y RP observadas con un microscopio óptico (*Microscopio Laborlux 12 ME ST*, equipado con una cámara *Javelin Pro-Series* para la adquisición de imágenes). En ambas resinas se observan esferas de PMMA de tamaños entre 20 y 100 micras, siendo algo menores y más homogéneas en la resina RK.

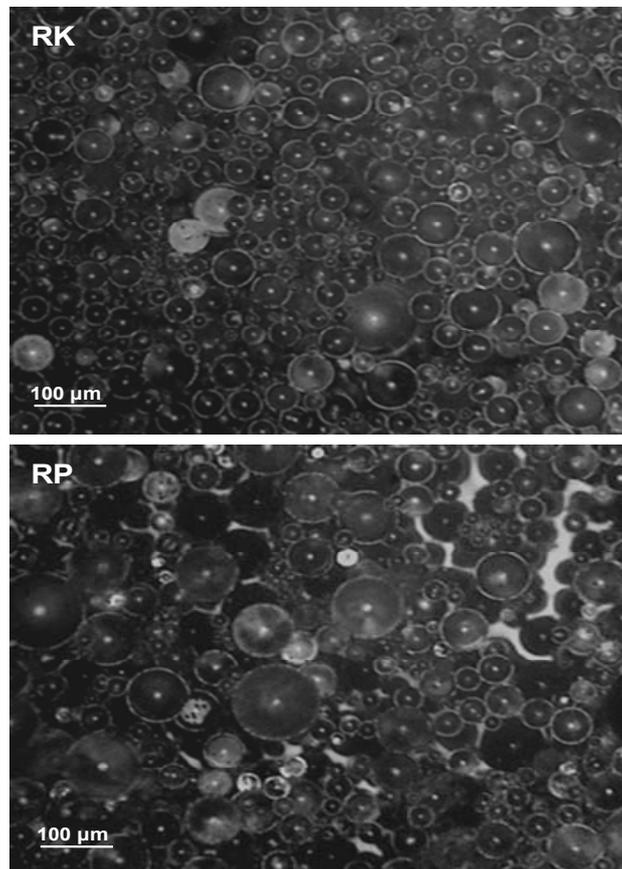


Figura III.6. Componentes sólidos de las resinas RK y RP observados con microscopio óptico.

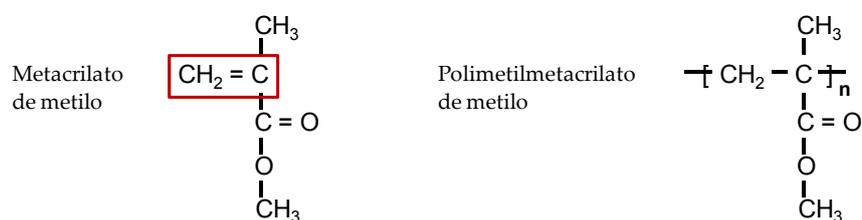


Figura III.7. Fórmula molecular del monómero de MMA y del polímero de PMMA.

La caracterización química de las resinas RK y RP se llevó a cabo mediante espectroscopia IR-ATR. En las Figuras III.8.a y III.8.b se comparan los espectros IR-ATR del monómero y del polímero de las resinas RK y RP respectivamente y en la Tabla III.4 se muestra la asignación de las bandas principales de los mismos.

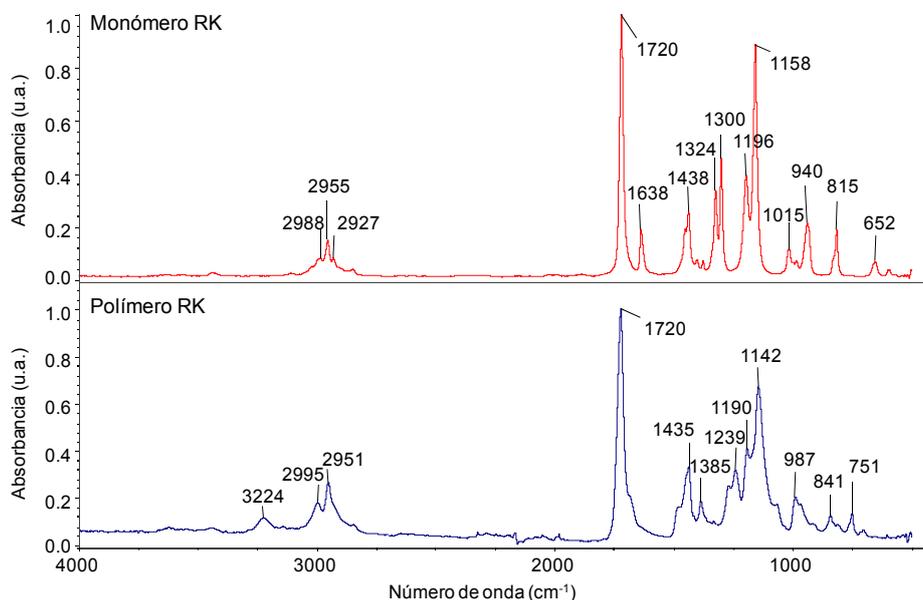


Figura III.8.a. Espectros IR-ATR del monómero y del polímero de la resina autopolimerizable RK.

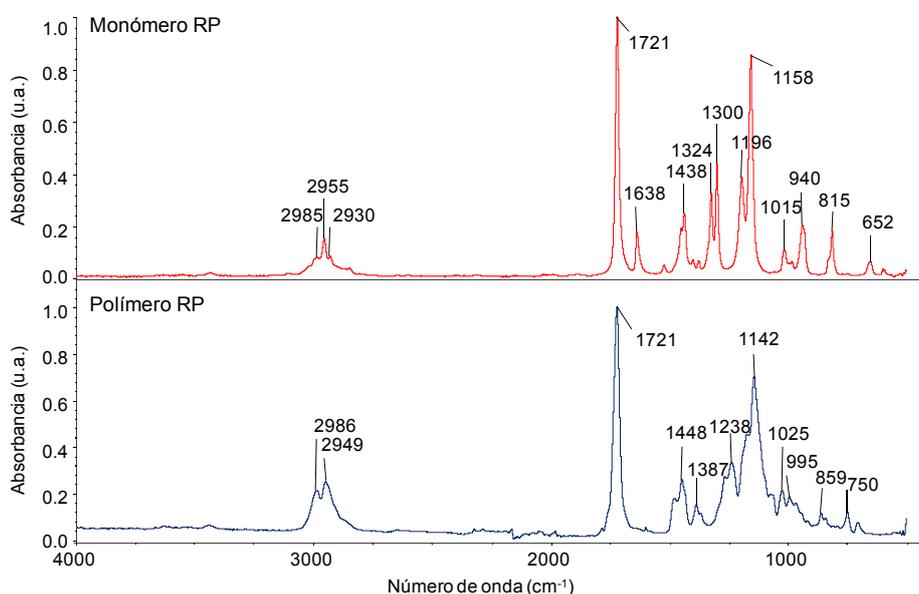


Figura III.8.b. Espectros IR-ATR del monómero y del polímero de la resina autopolimerizable RP.

Tabla III.4. Asignación de las bandas principales de los espectros IR-ATR de las resinas autopolimerizables.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
2995-2927	C-H st de metilos y metilenos
1721, 1720	C=O st del grupo carbonilo
1638	C=C st del MMA
1324, 1300, 1239, 1238	C-O-C st del MMA y PMMA

Tanto en los espectros IR-ATR de los monómeros como en el de los polímeros, se observan las bandas típicas de las vibraciones de tensión del enlace C-H de metilos y metilenos entre 2995 y 2927 cm⁻¹ y una banda intensa debida al enlace C=O del grupo carbonilo a 1720 cm⁻¹. De manera específica, los espectros de los monómeros de metilmetacrilato (MMA) de las resinas RK y RP muestran una banda a 1638 cm⁻¹ debida a los enlaces C=C que, como era de esperar, no aparece en los espectros de los polímeros de polimetilmetacrilato (Figura III.7).

Los espectros IR-ATR de las resinas RK y RP también se diferencian en la intensidad de las bandas a $1324\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al enlace C-O-C, las cuales son más intensas en los monómeros que en los polímeros.

Las propiedades térmicas de las resinas autopolimerizables se analizaron mediante ensayos de termogravimetría. A partir de las curvas de variación de la pérdida de peso en función de la temperatura (curvas TGA) se calcularon los porcentajes de pérdida de peso de cada descomposición y a partir de las curvas de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura (curvas DTGA) se calcularon las temperaturas de velocidad máxima de descomposición en cada intervalo.

En la Figura III.9.a se muestran las curvas TGA y DTGA para la resina RK. La descomposición térmica de la resina RK comienza a 167°C (con 1% de pérdida de peso). Entre 180 y 270°C se produce una pérdida de peso debida a la degradación de la cadena polimérica mediante transferencia radicalaria en las terminaciones insaturadas (vinílicas). Entre 270 y 300°C , se observa una segunda pérdida de peso iniciada por escisiones de cadena de tipo cabeza-cabeza débiles en enlaces H-H. Finalmente, la última etapa de descomposición corresponde a la pérdida de peso principal entre $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$ y es debida a la escisión homolítica (ruptura de un enlace químico en el que cada átomo participante del enlace retiene un electrón del par que constituía la unión formándose dos radicales libres) del grupo metoxicarbonilo seguida de la beta-eliminación de un hidrógeno para formar MMA y una cadena polimérica terminada en un doble enlace carbono-carbono (71-74). En la Figura III.9.b se analizan las principales descomposiciones de la resina RK y muestra un 8% de pérdida de peso correspondiente a monómero residual y segmentos cortos de cadena y un 92% de pérdida de peso correspondiente a la cadena polimérica principal, siendo la proporción de residuo sólido despreciable.

Las curvas TGA y DTGA de la resina RP se muestran en la Figura III.10.a. Se observan tres descomposiciones principales. La primera descomposición por debajo de 300°C se atribuye a la descomposición de monómero residual de MMA. La segunda descomposición a 387°C se atribuye a la degradación en los finales de cadena insaturados y a la escisión de cadena (débil) de tipo cabeza-cabeza en enlaces H-H. La descomposición principal se produce a 387°C y, a diferencia de la resina RK, la resina RP muestra además una descomposición a 425°C que puede

atribuirse a la presencia de algún aditivo. En la Figura III.10.b se muestran las principales descomposiciones de la resina RP.

En la Tabla III.5 se resumen los resultados de los estudios TGA de las resinas autopolimerizables y muestra que la resina RP posee una estabilidad térmica mayor que la de la resina RP.

Tabla III.5. Pérdidas de peso y temperaturas de descomposición de las resinas autopolimerizables. Experimentos de TGA.

Resina	T (°C)						Pérdida de peso en cada intervalo (%)					Residuo
	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	1	2	3	4	5	
R1	167	-	228	286	379	-	0	3	5	92	0	0
R2	187	-	-	283	387	428	0	0	11	83	5	1

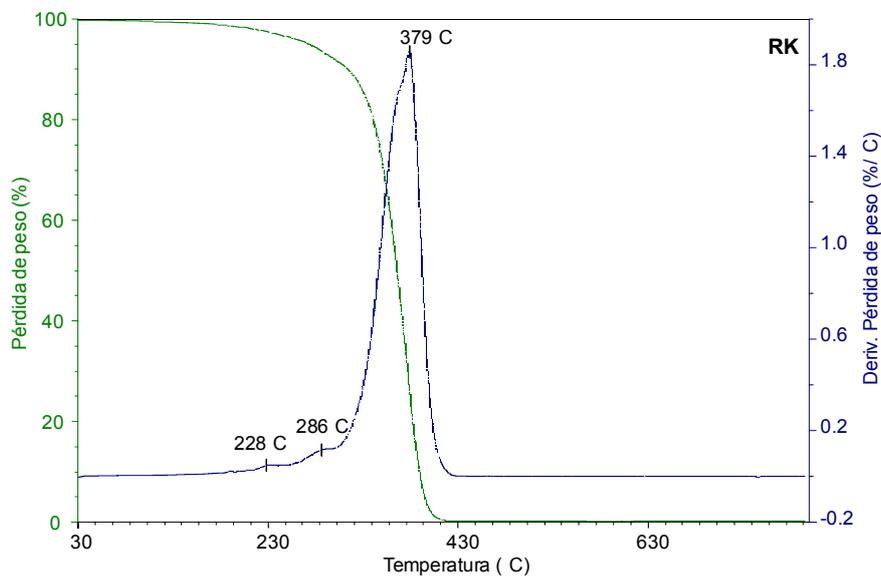


Figura III.9.a. Variación de la pérdida de peso y de la derivada de la pérdida de peso con la temperatura para la resina RK.

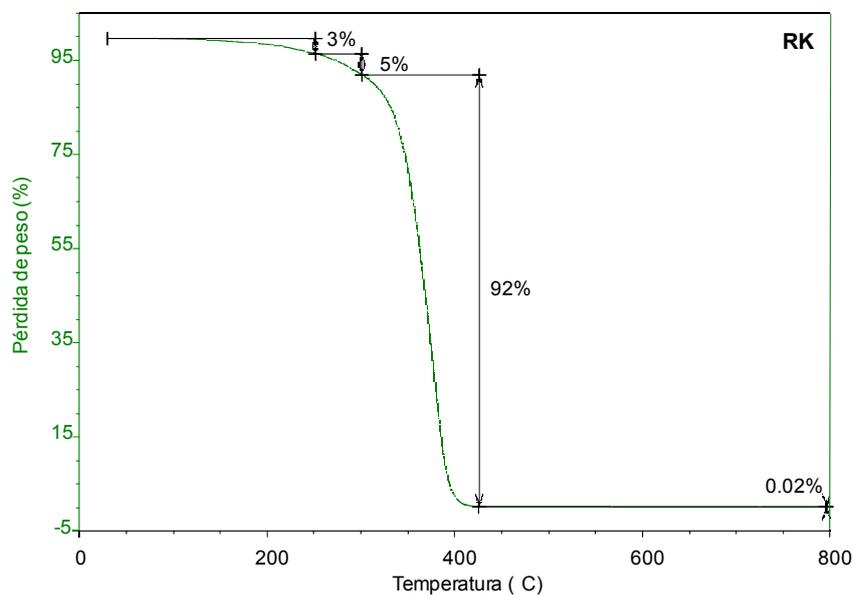


Figura III.9.b. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para la resina RK.

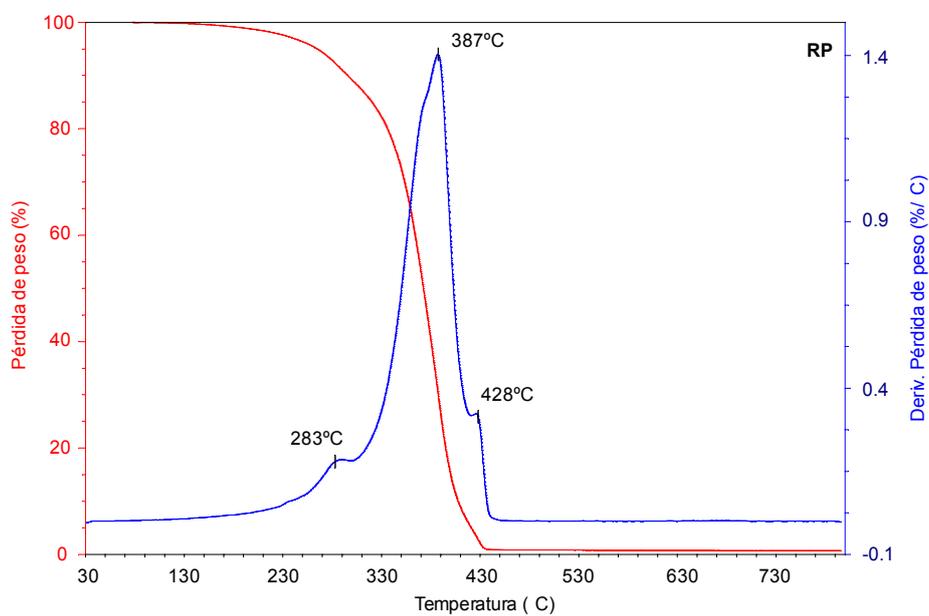


Figura III.10.a. Variación de la pérdida de peso y de la derivada de la pérdida de peso con la temperatura para la resina RP.

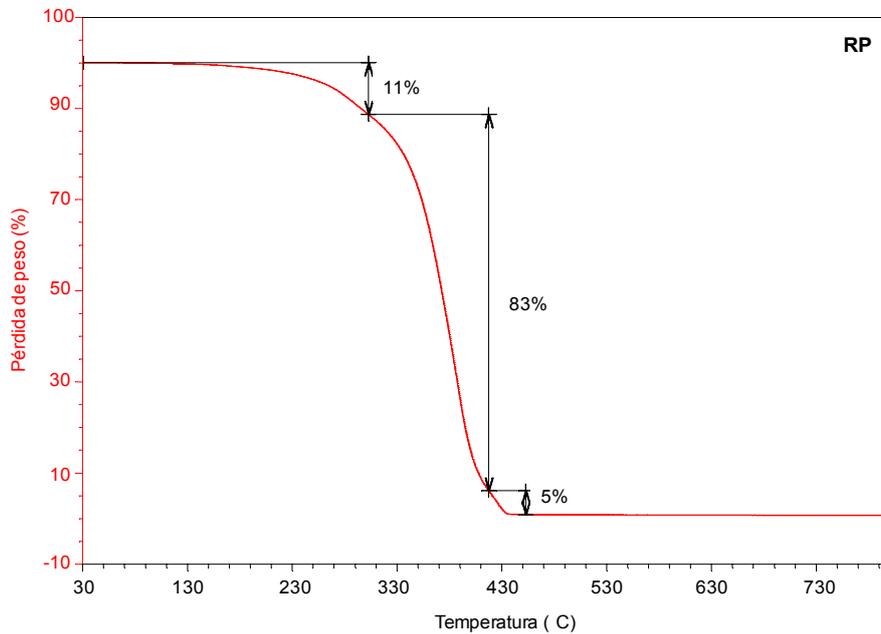


Figura III.10.b. Variación de la pérdida de peso con la temperatura para la resina RP.

Las propiedades térmicas de las resinas autopolimerizables también se estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). A partir del termograma DSC del primer barrido de calentamiento se calculó la entalpía de polimerización residual y a partir del segundo barrido de calentamiento se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g).

En las Figuras III.11.a-c se muestran los termogramas DSC correspondientes al primer barrido DSC de calentamiento de las resinas RK y RP respectivamente. La polimerización de las resinas acrílicas a menudo es incompleta, quedando monómero sin reaccionar. Al realizar el calentamiento hasta 160°C en atmósfera controlada, se observa un proceso exotérmico en ambas resinas que se atribuye a la polimerización de monómero residual, siendo cuantificable la energía asociada a dicho proceso. Como se resume en la Tabla III.6, la resina RK muestra una entalpía de polimerización mayor a la de la resina RP, por lo que puede asumirse que el grado de polimerización es mayor en la resina RP.

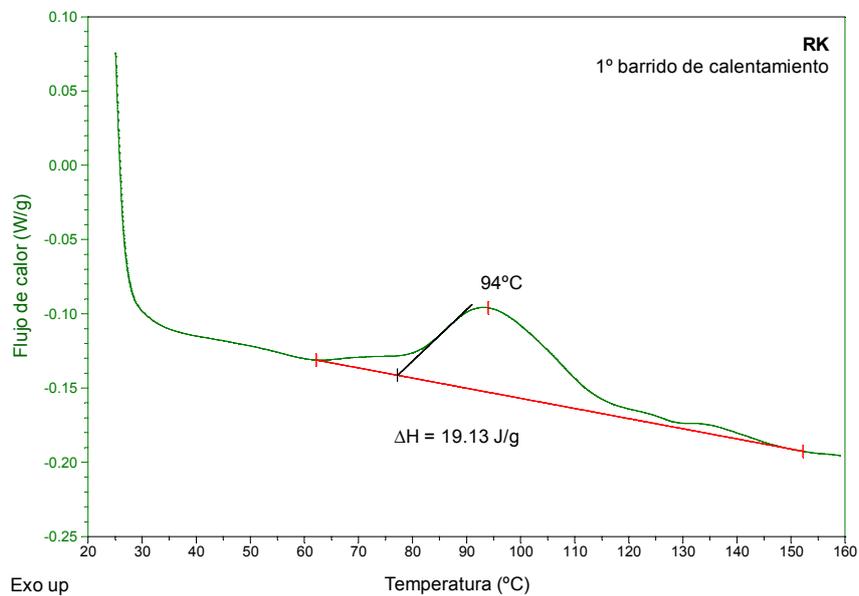


Figura III.11.a. Termograma DSC correspondiente al 1º barrido de calentamiento de la resina RK.

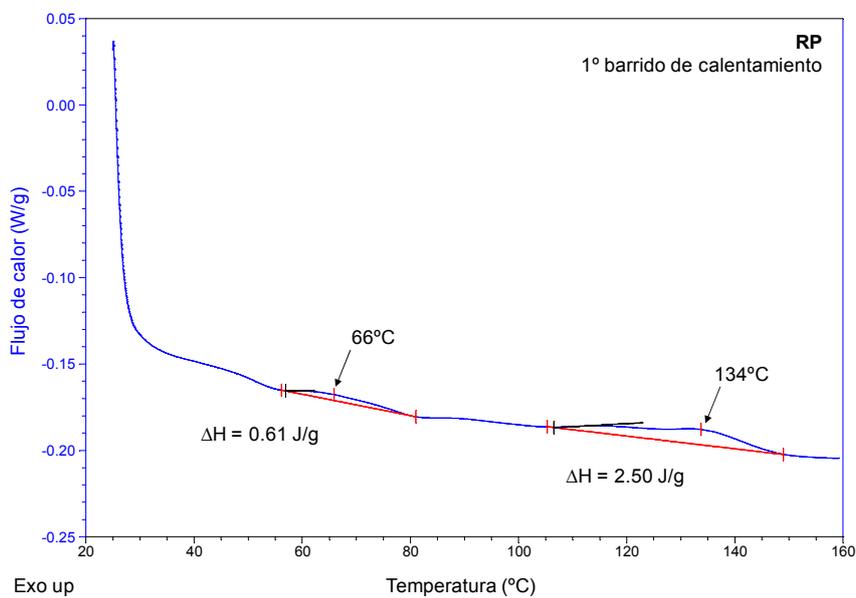


Figura III.11.b. Termograma DSC correspondiente al 1º barrido de calentamiento de la resina R2.

Tabla III.6. Entalpía de polimerización residual (J/g de resina) y temperaturas de transición vítrea (T_g) de las resinas autopolimerizables. Experimentos de DSC.

Resina	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔH (J/g)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
RK	94	-	19	103	166
RP	66	134	3	92	-

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite determinar las transiciones térmicas de los materiales poliméricos. La temperatura de transición vítrea o T_g es la temperatura a la cual se da una pseudotransición termodinámica en materiales amorfos o semicristalinos, de forma que, por debajo de su T_g , el movimiento de las cadenas poliméricas está muy restringido, haciendo que se comporte como un sólido rígido, mientras que por encima de la T_g , el movimiento de las cadenas aumenta haciendo que el material adquiera flexibilidad. En los materiales dentales, sobre todos los utilizados para la fabricación de dentaduras, la determinación de la T_g es importante debido a su relación con las condiciones de modelado. Bajos valores de T_g conllevan la formación de tensiones internas relativamente bajas pero que pueden influir en el curado de los materiales termopolimerizables, dando lugar a altos valores de monómero residual. Varios factores relacionados con la estructura química pueden afectar los valores de T_g incluyendo la tacticidad, y la presencia de sustituyentes y ramificaciones. En el caso del PMMA, la configuración isotáctica muestra una T_g a 40°C, la atáctica a 105°C y la sindiotáctica a 160°C. Típicamente, la T_g de un material dental termopolimerizable se encuentra a 105°C (75). Aunque esta temperatura es algo mayor que la temperatura de servicio normal de este tipo de materiales, dado que el módulo de elasticidad disminuye y la fluencia aumenta considerablemente a temperaturas cercanas a la de la transición vítrea, los pacientes pueden ocasionar distorsiones en las dentaduras al sumergirlas en agua hirviendo para esterilizarlas. Por tanto, una T_g elevada no sólo indica una mayor conversión de polimerización (puesto que implica una menor cantidad de monómero residual) sino que ayuda a garantizar mejores condiciones de servicio.

La resina RK muestra dos valores de T_g mientras que la resina RP muestra sólo una, apareciendo la primera transición vítrea de la resina RK a mayor

temperatura que la de la resina RP, tal y como se muestra en la Tabla III.6 y en las Figuras III.12.a y III.12.b.

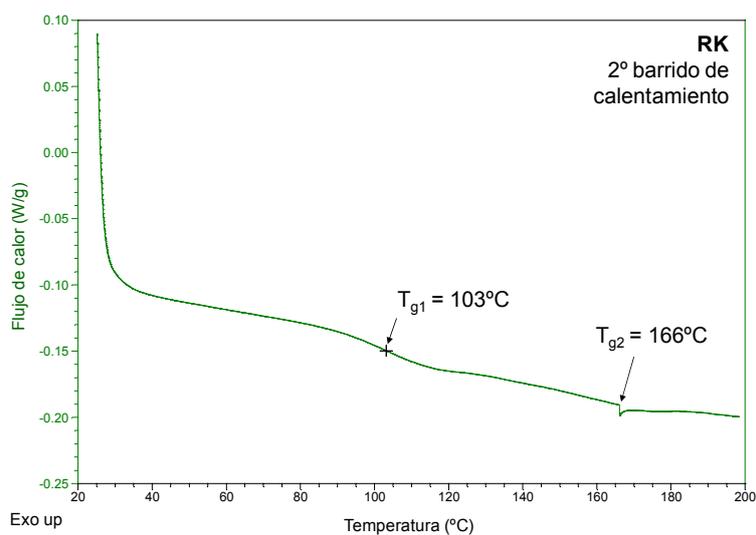


Figura III.12.a. Termograma DSC correspondiente al 2º barrido de calentamiento de la resina RK.

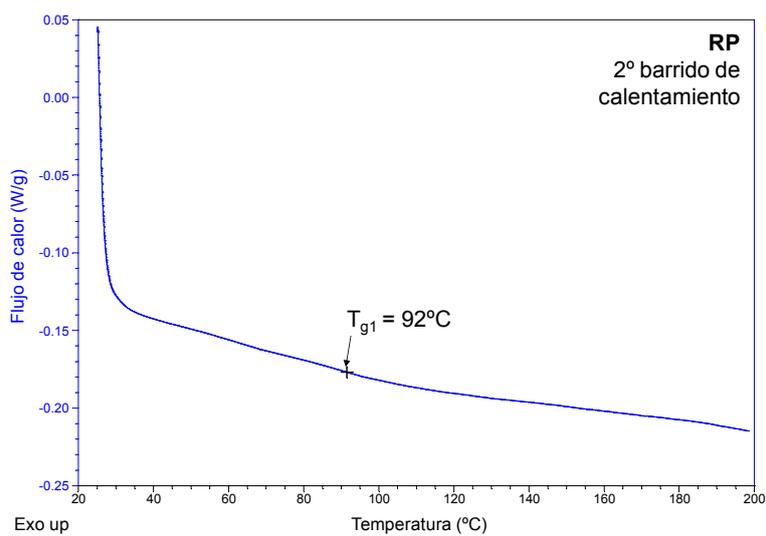


Figura III.12.b. Termograma DSC correspondiente al 2º barrido de calentamiento de la resina RP.

III.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

III.2.1. Preparación de las resinas autopolimerizables con nanofibras de grafeno

La resina RK se preparó por adición lenta del sólido en polvo (polímero) sobre el componente líquido (monómero), homogeneizando la mezcla con una espátula. La proporción polvo/líquido fue de 2/1.2 g/g. Una vez alcanzada la etapa de masilla de trabajo (tras 2 minutos aproximadamente), la mezcla se vertió en un molde de silicona (*Dubli-Basic 1:1, BasicDental, Petrer, Alicante*) y la polimerización se llevó a cabo en una olla a presión con agua a 55°C durante 30 minutos a 2 bares de presión. Pasado este tiempo, la mezcla polimerizada se retiró de la olla y se dejó secar a temperatura ambiente sobre papel absorbente durante 2 horas.

La resina RP, en cambio, se preparó por el método de “sal y pimienta” que consiste en mojar un pincel en el monómero, untar el polímero en él y a continuación depositar la mezcla en el molde, repitiéndose este procedimiento cuantas veces eran necesarias para rellenar el molde completamente. La proporción polvo/líquido utilizada fue 1.8/0.6 g/g conforme se indica en la literatura (76) y se controló mediante pesada de los moldes. No fue necesario realizar una polimerización posterior.

Para preparar las mezclas de resina y nanofibras de grafeno (GNF) o nanoláminas de grafeno (GNP), se añadió la cantidad correspondiente de GNF o GNP (que se descontó de la cantidad total de sólido en polvo) al componente sólido y la mezcla se homogeneizó en un equipo de doble centrifuga orbital *Speed-Mixer (Hauschild Engineering, Hamm, Alemania)* a 3400 rpm durante 6 minutos. Esta mezcla se añadió lentamente sobre el componente líquido, utilizando una espátula para homogeneizar. Una vez alcanzada la etapa de masilla de trabajo, se colocó en el molde y se polimerizó siguiendo los mismos pasos descritos para la resina sin GNF o GNP. En el caso de la resina RP, tras homogeneizar la mezcla polvo-GNF en el equipo de doble centrifuga, se polimerizó mediante la técnica de sal y pimienta tal y como se ha descrito para la resina sin GNF o GNP.

III.2.2. Caracterización de las resinas autopolimerizables con nanofibras o nanoláminas de grafeno

III.2.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte producen emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Las aplicaciones de la técnica TEM son muy numerosas tanto en ciencia de materiales, como en ciencia biomédica. Se puede determinar la morfología (forma, dimensiones y posición de microcristales o partículas), la cristalografía (posición de planos cristalinos, defectos, etc.) y la composición química de materiales.

La morfología de las nanofibras y nanoláminas de grafeno y su grado de dispersión en la matriz de resinas autopolimerizables se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los estudios se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM-1400 Plus (Tokio, Japón) equipado con una cámara de adquisición de imágenes modelo GATAN marca ORIUS. Las muestras se cortaron con un microtomo obteniendo secciones entre 80 y 100 nm de espesor que se depositaron sobre rejillas de cobre. Se bombardeó la muestra una energía de 120 kV, y se obtuvieron imágenes a diferentes aumentos que permitieron obtener tamaños de 5 μm y 50 nm con buena resolución.

III.2.2.2. Espectroscopia infrarroja ATR (IR-ATR)

La caracterización química de un material puede realizarse mediante espectroscopia infrarroja. Cuando la radiación infrarroja incide sobre una

muestra, puede provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es característica de los grupos funcionales que contiene. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja usan el infrarrojo medio ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) y el infrarrojo cercano. Por otra parte, la técnica de transformada de Fourier, que permite mediante una operación matemática convertir un espectro obtenido en función del tiempo a un espectro en función de la frecuencia, es adecuada para obtener espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) es un modo de trabajo e la espectroscopia IR en la que el haz IR se hace incidir sobre un cristal o prisma de alto índice de refracción. El haz IR se refleja en la cara interna del cristal y crea una onda evanescente que penetra en la muestra, la cual debe estar en íntimo contacto con el cristal. Parte de la energía de la onda evanescente es absorbida y la radiación reflejada (que contiene la información química de la muestra) es conducida al detector. Se trata de un método muy versátil que permite la medida de muestras líquidas y sólidas sin prácticamente preparación de las mismas.

La caracterización química superficial de las resinas acrílicas se realizó mediante espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (IR-ATR). Se utilizó un espectrómetro JASCO FTIR 4700 (Jasco Inc., Easton, EEUU) trabajando en la región del infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), usando un ángulo de incidencia del haz IR de 45° y trabajando con una resolución de 1 cm^{-1} . Este equipo dispone de un divisor de haz de KBr encapsulado en Germanio y un detector DLaTGS. Los estudios se llevaron a cabo en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

III.2.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X consiste en la excitación mediante de los niveles más internos de los átomos por bombardeo un haz de rayos X, provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información

sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Puesto que la energía del haz es $h\nu$ (h : Número de Plank ; ν : frecuencia), si el fotoelectrón sale con una energía cinética E_K , la diferencia entre ambas proporciona la energía de ligadura (E_L) de cada átomo que es característica de cada elemento.

$$E_L = h\nu - E_K$$

En un equipo XPS se mide la velocidad de los electrones emitidos trabajando en condiciones de Ultra Alto Vacío UHV (*ultra high vacuum*) que se consigue mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas acopladas a bombas rotatorias de aceite. Con esta técnica se obtiene información sobre la composición química superficial de los materiales (1-2 nm de profundidad) y sobre la naturaleza de sus grupos funcionales. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno.

Los experimentos de XPS de las nanofibras y nanoláminas de grafeno se realizaron en un espectrómetro de rayos X K-Alpha (*Thermo Scientific, Southend-on-Sea, Reino Unido*) usando la radiación Al-K (1486.6 eV) y un monocromador de alta resolución. Los estudios se llevaron a cabo en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

III.2.2.4. Termogravimetría (TGA)

En el análisis termogravimétrico se registra de manera continua la masa de una muestra en una atmósfera controlada en función de la temperatura ó en función del tiempo. En el primer caso (experimentos dinámicos) la temperatura de la muestra se va aumentando de manera controlada (normalmente de manera lineal con el tiempo). En el segundo caso (experimentos isoterms), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma, curva de descomposición térmica ó curva TGA. Los resultados del análisis TGA a menudo son representados como la derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura ó el tiempo (curva

DTGA). Las variaciones de peso tienen lugar cuando la muestra pierde masa ó reacciona con la atmósfera circundante, produciendo caídas en las curvas TGA y picos en las curvas DTGA. Entre los procesos que pueden ocasionar pérdidas ó ganancias de masa se incluyen: evaporación de volátiles; eliminación de humedad; desorción y adsorción de gases; pérdida de agua de cristalización; oxidación de metales en atmósfera de aire u oxígeno; descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en atmósfera de aire u oxígeno; y descomposición térmica en atmósfera inerte con formación de productos gaseosos (pirólisis).

Para realizar los ensayos de termogravimetría se utilizó un analizador TGA Q500 (*TA Instruments, New Castle, DE, USA*). Se colocaron 8-10 mg de material en un crisol de platino que se calentó desde 30 °C hasta 800 °C en atmósfera de nitrógeno (60 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

III.2.2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido ó DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado (experimento isoterma) ó cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. Se trata de una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar un cambio energético dado y del calor/entalpía involucrado en el proceso. Un equipo DSC dispone de dos cápsulas: una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la cápsula de referencia. Cada cápsula posee calefactores individuales y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales aportan o retiran calor de tal manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas (77). Esta técnica es muy utilizada en el la Ciencia de los Materiales debido a su elevada sensibilidad y a su rapidez.

Los experimentos de DSC de las resinas con y sin GNF o GNP se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido DSC Q100 (*TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, DE, USA*). La muestra (9-11 mg) se colocó en un crisol de aluminio cerrado herméticamente, junto con un crisol de referencia vacío y ambos se

introdujeron en el horno del equipo DSC haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco (50 ml/min) para evacuar los volátiles que se desprenden durante el experimento. En primer lugar se estabilizó la temperatura a 25 °C, y posteriormente se realizó un primer barrido de calentamiento hasta 160°C a 5 °C/min para evaluar el grado de polimerización residual. Se enfrió el horno hasta 25 °C y se volvió a realizar un segundo barrido de calentamiento hasta 200°C a 5 °C/min. A partir del termograma del primer barrido de calentamiento se calculó la entalpía de polimerización residual y a partir del segundo barrido de calentamiento se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los materiales.

III.2.2.6. Análisis dinámico termomecánico (DMTA)

El análisis dinámico termomecánico ó DMTA es una técnica de caracterización de materiales poliméricos ó con cierto comportamiento viscoelástico. La viscoelasticidad es un tipo de comportamiento reológico que presentan ciertos materiales que exhiben tanto propiedades viscosas como propiedades elásticas cuando se deforman.

La técnica de DMTA consiste en aplicar una pequeña deformación cíclica continuada a una muestra. Debido al carácter viscoelástico de ciertos materiales, si la frecuencia de la tensión que produce la deformación es muy alta ó la temperatura es baja, las cadenas moleculares no tienen tiempo suficiente para relajarse y por lo tanto se crea una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material, $\sigma(t)$, y la deformación que se produce en el mismo $\gamma(t)$. Esta técnica permite medir esa diferencia de fase y a partir de ella, calcular el módulo elástico o módulo de almacenamiento (E') y el módulo viscoso ó módulo de pérdidas (E''). Ambos módulos se relacionan con la tangente del ángulo de desfase, también conocida como tangente delta ó factor de pérdida, mediante la siguiente expresión:

$$\text{Tan } \delta = \frac{E''}{E'}$$

Mediante la técnica de DMTA se pueden evidenciar los cambios que se producen a escala molecular, cambios que no se pueden estudiar mediante otras técnicas. Las medidas se realizan variando la temperatura a una frecuencia de deformación fija (barrido de temperatura) ó variando la frecuencia de deformación manteniendo la temperatura constante (barrido de frecuencias) (78).

El módulo E' es proporcional a la energía mecánica almacenada en la muestra durante el periodo de tensión. Por el contrario, el módulo E'' describe la energía disipada (en forma de calor) durante un ciclo de tensión en el material. Un elevado módulo E'' indica comportamiento viscoso y por lo tanto, propiedades de amortiguación muy marcadas. Finalmente, un valor de $\tan \delta$ elevado indica un alto grado de disipación de la energía y por tanto un alto grado de deformación no-elástica (79). En la Figura III.13 se esquematiza la relación geométrica entre los módulos E' , E'' y δ , siendo E^* el módulo complejo.

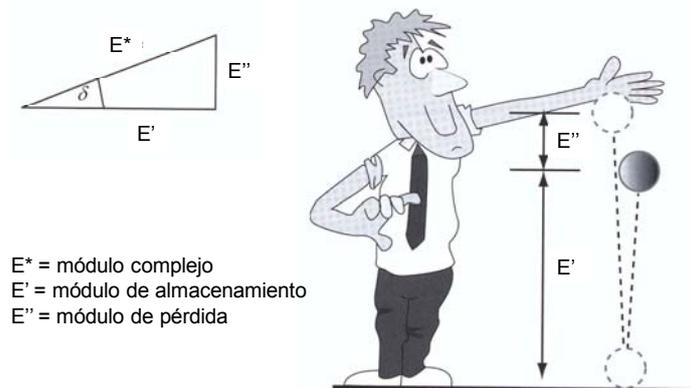


Figura III.13. Una bola que cae sobre una superficie dura, no recupera su altura inicial debido a la pérdida de energía.

En la Figura III.14 se muestra una curva típica DMTA de un material termoplástico típico. En el estado vítreo, el módulo de almacenamiento E' es del orden de varios GPa mientras que el módulo de pérdidas E'' es pequeño. Las propiedades mecánicas del material cambian notoriamente en la región de la transición vítrea: E' decrece varios órdenes de magnitud y E'' muestra un máximo característico. A continuación le sigue una región en la que el material es blando (*plateau cauchoso*) y donde los módulos varían poco al aumentar la temperatura.

Finalmente, a mayores temperaturas el material comienza a fluir, experimentando una gran disminución del módulo E' y un gran incremento de $\tan \delta$.

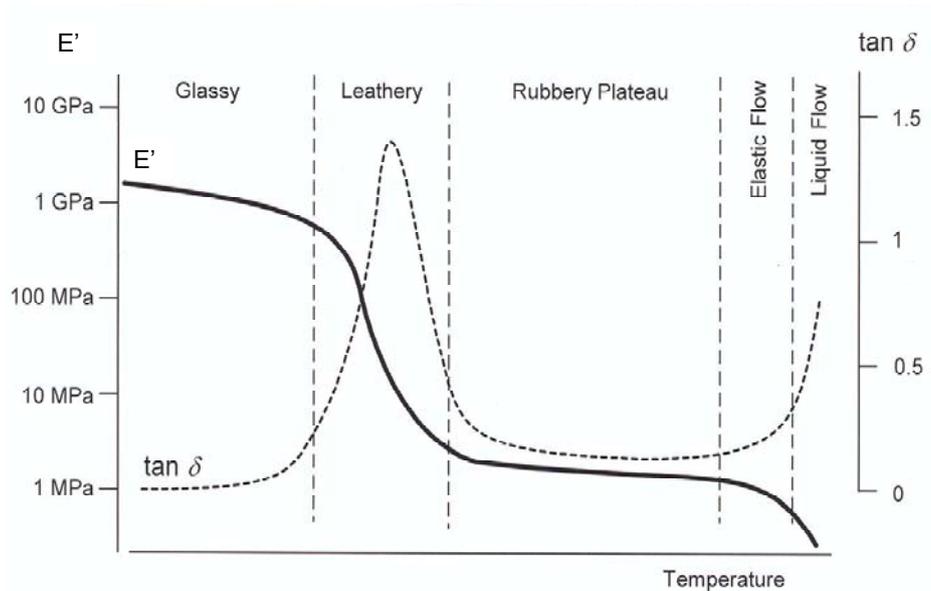


Figura III.14. Curva DMTA típica de un material termoplástico.

En un molde de silicona se prepararon películas de resina+GNF y resina+GNF de dimensiones 30x13x3 mm. Los experimentos se realizaron con estas películas usando un analizador DMA Q800 (*TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, DE, USA*) y una geometría de flexión en tres puntos (*3-point bending*). Se utilizó una amplitud de deformación de 10 μm y una frecuencia de 1 Hz. El barrido de temperaturas se realizó entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.2.2.7. Ensayos de compresión

Un ensayo de compresión permite determinar la resistencia de un material o su deformación ante un esfuerzo de compresión. A partir de las curvas de tensión vs deformación que se obtienen (un ejemplo se incluye en la Figura III.15) se pueden calcular los siguientes parámetros:

-Resiliencia: Capacidad de un material para absorber energía sin experimentar deformación plástica permanente (área bajo la curva verde de la Figura III.15);

-Tenacidad: Capacidad de un material para absorber energía sin fracturarse (área bajo la curva verde y amarilla de la Figura III.15);

-Módulo de Young: Parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico (calculado como la pendiente de la curva de tensión vs deformación antes del límite elástico);

-Límite elástico: Tensión máxima que un material elasto-plástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes.

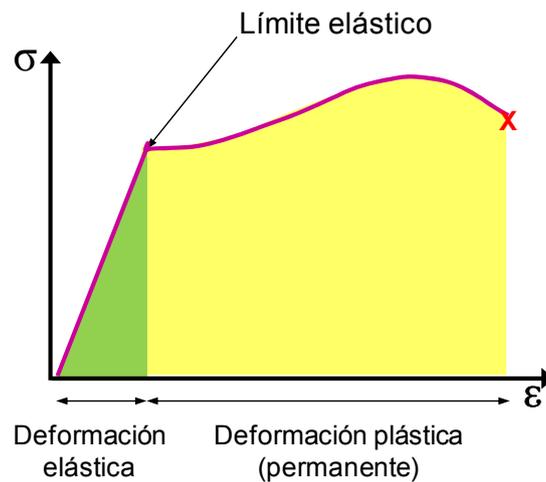


Figura III.15. Curva típica de tensión (σ) vs deformación (ϵ) obtenida en un ensayo de compresión.

En este trabajo se realizaron dos tipos de ensayos de compresión.

Para las resinas RK y RP con distintas cantidades de GNF o GNP, se prepararon cilindros macizos de aproximadamente 5.6 mm de diámetro y 6 mm de altura, que se ensayaron bajo esfuerzos de compresión en una máquina universal de ensayos Instron 4411 (*Instron España y Portugal, Cerdanyola, Barcelona*). La velocidad de acercamiento de los platos de compresión fue 1

mm/min y el ensayo se detuvo al alcanzarse el umbral de carga máxima (5 kN) de la máquina de ensayos.

Para las resinas RK y RP con distintas cantidades de GNF se prepararon cilindros macizos de 5.6 mm de diámetro y 6 mm de altura también, pero los ensayos de compresión se realizaron en una máquina universal de ensayos Instron 8516 (*SSTTI, Universidad de Alicante*) que cuenta con una célula de carga de 100 kN, a la que se acoplaron unos platos de acero de 70 mm de diámetro y 11 mm de espesor, llevándose el ensayo hasta el límite de acercamiento de los platos de compresión. La velocidad de acercamiento de los platos de compresión fue de 30 mm/min.

A partir de las curvas de esfuerzo (σ) vs deformación (ϵ) obtenidas en los ensayos de compresión se calculó el límite elástico, la tensión al inicio del proceso de agrietamiento, la tensión máxima a rotura y la tenacidad de los materiales.

III.2.2.8. Ensayos de flexión en tres puntos

El comportamiento tensión-deformación de los materiales frágiles usualmente no se describe mediante ensayos de tracción porque es difícil preparar y ensayar probetas normalizadas con la geometría requerida (probetas en forma de alterio) y porque existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos aplicando cargas de tracción o de compresión.

De manera complementaria a los ensayos de compresión de cilindros macizos de resinas autopolimerizables con y sin GNF, se realizaron ensayos de flexión en tres puntos. Este ensayo consiste en la aplicación de una carga vertical a una probeta apoyada horizontalmente en sus extremos a sendos apoyos, separados entre sí 25 mm (Figura III.16). Se prepararon probetas de 35 mm de largo, 5 mm de ancho y 3 mm de espesor, y la carga se aplicó a una velocidad constante de 1 mm/min hasta producir la rotura de la probeta, registrándose la carga máxima de rotura. Se utilizó una máquina universal de ensayos Instron 4411 (*Instron España y Portugal, Cerdanyola, Barcelona*). El valor de la resistencia a la flexión (R), en mega pascales, se calculó usando la siguiente ecuación:

$$R = \frac{1}{100} \frac{3 W L}{2 b h^2} \quad (MPa)$$

donde W es la carga de rotura (en N), L es la distancia entre apoyos inferiores (en cm), b es el ancho de la probeta (en cm) y h la altura de la probeta (en cm).

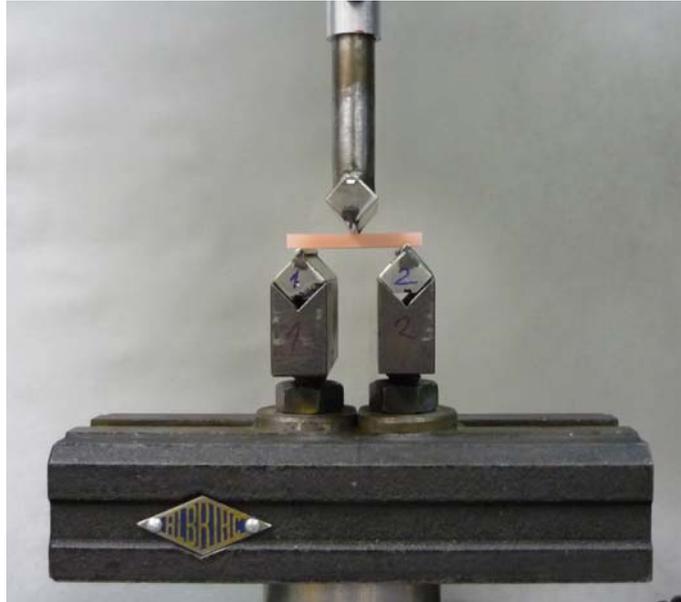


Figura III.16. Ensayo de flexión en tres puntos empleado es este trabajo.

III.2.2.9. Ensayos de envejecimiento acelerado

Para simular las condiciones de uso de los materiales compuestos en potenciales aplicaciones en boca de pacientes, se realizaron ensayos de envejecimiento acelerado de los materiales compuestos por inmersión en saliva artificial a 37 °C.

Se realizaron ensayos de envejecimiento acelerado de las resinas RK y RP sin y con nanofibras de grafeno. Se prepararon probetas de 35 mm de largo, 5 mm de ancho y 3 mm de espesor para realizar ensayos de flexión en tres puntos, así como cilindros macizos de 5.6 mm de diámetro y 6 mm de altura para los ensayos de compresión. Las muestras se colocaron en viales de 30 ml de poliestireno – Figura III.17 - a los que se añadieron 25 ml de saliva artificial DIN 53160-1 (*Synthetic Urine e.k., Nußdorf, Alemania*); los botes se colocaron en un baño termostático (*Electric Water Bath with rings modelo DK-S, Labolan S.L., Navarra*) a

37°C durante 30 días – Figura III.18. Pasados 30 días, las muestras se sacaron del baño termostatzado, se enjuagaron con agua destilada, se dejaron secar al aire en una campana extractora durante 30 minutos y posteriormente se mantuvieron durante 72 horas en un desecador de gel de sílice para estabilizarlas.



Figura III.17. Viales de poliestireno usados en los ensayos de envejecimiento acelerado de los materiales compuestos.



Figura III.18. Baño termostatzado usado en los ensayos de envejecimiento acelerado de los materiales compuestos.

Se monitorizaron las variaciones de color y pH de la saliva artificial en los viales de poliestireno a lo largo del tiempo. Se empleó un medidor de pH provisto de un electrodo de plata modelo HI 8417 (*Eutech Instruments Pte. Ltd., Oakton Instruments, Vernon Hills, IL 60061, EEUU*) a una temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$. Antes de cada medida, el equipo se calibró con dos disoluciones tampón comerciales de pH 7.0 y 4.0 (preparadas a partir de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente).

Tras realizar el envejecimiento acelerado en saliva artificial, los materiales compuestos se ensayaron a compresión y a flexión en tres puntos (se usaron dos probetas de dos viales distintos de poliestireno) para determinar los cambios producidos en las propiedades mecánicas por el envejecimiento acelerado.

III.2.3. Análisis estadístico

Los modelos factoriales de análisis de varianza sirven para evaluar el efecto individual y conjunto de dos o más factores (variables dependientes categóricas) sobre una variable dependiente cuantitativa (80).

El análisis de varianza (ANOVA) es un conjunto de procedimientos que se ajustan a las características del diseño experimental usado en la obtención de datos. No es un método fijo sino que se adapta a cada diseño particular. Si el diseño es unifactorial se aplica ANOVA de clasificación simple o de una vía; si el diseño es multifactorial, el ANOVA correspondiente será de dos vías (dos factores), de tres vías (tres factores), etc. De acuerdo con el número de repeticiones se aplica ANOVA con grupos iguales para diseños balanceados (igual número de repeticiones por tratamiento) y ANOVA con grupos desiguales (diferente número de repeticiones por tratamiento) (81).

La forma de seleccionar los niveles de los factores también determina el tipo de análisis. Si los niveles son fijos o escogidos de antemano por el investigador, se habla del modelo I de ANOVA o modelo de efectos fijos. Si los niveles son seleccionados al azar en un grupo grande (población), se aplica el modelo II o modelo de efectos aleatorios, también llamado modelo de componentes de varianza. El modelo III o modelo mixto es usado cuando existen factores con niveles fijos y factores con niveles aleatorios en el experimento.

En un análisis de varianza factorial existe una hipótesis nula por cada factor y por cada posible combinación de factores (interacción):

- La hipótesis nula referida a un factor afirma que las medias de las poblaciones definidas por los niveles del factor son iguales;
- La hipótesis referida al efecto de una interacción afirma que tal efecto es nulo.

Para contrastar estas hipótesis, el ANOVA factorial se sirve de estadísticos F. Así, para cada efecto existe una hipótesis y para cada hipótesis un estadístico F que permite contrastarla. El nivel crítico asociado a cada estadístico F permite decidir si se mantiene o rechaza una hipótesis determinada.

El ANOVA parte de algunos supuestos estadísticos o hipótesis que han de cumplirse (82):

-Independencia de las observaciones: Se garantiza por el investigador entendiéndose que los errores son variables aleatorias independientes;

-Variable numérica: La variable de estudio (la variable dependiente) debe medirse en una escala que sea, por lo menos, de intervalo e, idealmente, de razón;

-Normalidad: Los valores de la variable dependiente deben seguir una distribución normal, por lo menos, en la población a la que pertenece la muestra. La distribución normal o gaussiana (denominada así porque su forma representa la campana de Gauss) es la distribución teórica mejor estudiada y debe su importancia fundamentalmente a la frecuencia con la que distintas variables asociadas a fenómenos naturales y cotidianos siguen, aproximadamente, esta distribución. Para comprobar la hipótesis nula de que la muestra ha sido extraída de una población con distribución de probabilidad normal se puede realizar un estudio gráfico y/o analítico. Existen varios métodos para evaluar la normalidad, siendo la prueba de Shapiro-Wilk, utilizada para muestras de tamaño $n \leq 50$ uno de los más potentes. Para efectuarla se calcula la media y la varianza muestral, S^2 , y se ordenan las observaciones de menor a mayor. A continuación se calculan las diferencias entre el primero y el último; el segundo y el penúltimo; el

tercero y el antepenúltimo, etc., y se corrigen con unos coeficientes tabulados por Shapiro y Wilk. El estadístico de prueba se define por la expresión:

$$W = \frac{D^2}{n S^2}$$

donde D es la suma de las diferencias corregidas. Se rechazará la hipótesis nula de normalidad si el estadístico W es menor que el valor crítico proporcionado por la tabla elaborada por los investigadores para el tamaño muestral y el nivel de significación dado.

-Homocedasticidad (homogeneidad de varianzas) entre los grupos a comparar: Las varianzas de la variable dependiente en los grupos que se comparan deben ser aproximadamente iguales. Existen varias pruebas que permiten comprobar la igualdad de varianzas (F de Fisher, Fmax de Hartley, prueba de Bartlett, etc.). En este estudio, se ha utilizado la prueba de Levene que consiste en esencia en efectuar un análisis de la varianza sobre las diferencias en valor absoluto entre las observaciones y la mediana (u otra medida de tendencia central) manteniendo el diseño original.

-Tamaño muestral: La n muestral no debe ser inferior a 30, y cuanto más se acerque a la n poblacional es mejor. Dado que las pruebas paramétricas realizan estimación de parámetros de la población a partir de muestras estadísticas, es lógico pensar que cuanto más grande sea la muestra, más exacta será la estimación; en cambio, cuanto más pequeña sea la muestra, más distorsionada será la media de las muestras debido a los valores de los extremos.

En este estudio, el análisis estadístico de los datos experimentales permitió evaluar la influencia del tipo de resina, de la adición de nanofibras de grafeno y el envejecimiento acelerado en saliva artificial. Para ello se establecieron 8 grupos, en función del tipo de resina (RK o RP), la adición o no de GNF y la realización o no de envejecimiento acelerado, evaluándose 4 réplicas para cada grupo y cada tipo de ensayo. Por tanto, la población era de 32 muestras.

En primer lugar se evaluó la normalidad y homocedasticidad de los resultados experimentales obtenidos (Tablas A.1 y A.2 del Anexo de este trabajo). Posteriormente, se efectuó un análisis descriptivo de los valores medios y de la desviación estándar de los resultados experimentales obtenidos para las variables dependientes (Tablas A.3 a A.6 del Anexo de este trabajo). Finalmente, mediante el análisis de la varianza (ANOVA factorial), se compararon los valores por grupos con una significación del 95% ($p < 0.05$) utilizando el programa informático SPSS 9.0 para Windows (Tablas A.7 a A.11 del Anexo de este trabajo).

La tensión al inicio del agrietamiento fue la única variable que siguió una distribución normal según el test de Shapiro-Wilk. Sin embargo, como el análisis de la varianza es suficientemente robusto con respecto a las desviaciones de la normalidad (83-86), se aplicó igualmente el análisis con ANOVA factorial. Fue necesario realizar una transformación ($1/x$) para la variable "tenacidad" ya que no cumplía el principio de homocedasticidad según el test de Levene.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. ADICIÓN DE NANOFIBRAS DE GRAFENO O DE NANOLÁMINAS DE GRAFENO A RESINAS ACRÍLICAS AUTOPOLIMERIZABLES

La incorporación de derivados de grafeno, tanto nanofibras como nanoláminas, a las resinas acrílicas autopolimerizables puede constituir una estrategia novedosa para mejorar sus propiedades mecánicas. Una de las principales ventajas de la adición de pequeñas cantidades (<5% en peso) de estas nanopartículas puede originar importantes mejoras en las propiedades mecánicas y físico-químicas de las resinas acrílicas.

Las nanoláminas de grafeno poseen una relación superficie-volumen mayor que las nanofibras de grafeno, debido a que la superficie interna de estas últimas es inaccesible a las moléculas de polímero (29), siendo la adición de las nanoláminas de grafeno potencialmente más favorable para mejorar las propiedades de la matriz acrílica. Sin embargo, por su propia naturaleza, las nanoláminas de grafeno son difíciles de dispersar en la mayoría de polímeros debido a que sólo interaccionan de manera eficaz con los que contienen anillos aromáticos (22) mientras que las nanofibras de grafeno presentan menores fuerzas de Van der Waals y se dispersan con más facilidad que las nanoláminas de grafeno (35). Por tanto, a priori, se esperaría una interacción matriz-nanorefuerzo diferente, y por tanto una modificación de las propiedades finales del material compuesto también diferente al añadir nanofibras de grafeno o nanoláminas de grafeno a la resina acrílica.

En este estudio se analizó la influencia de añadir diferentes cantidades (0.1-1% en peso) de nanofibras de grafeno (NFG) y nanoláminas de grafeno (NLG) a dos resinas acrílicas autopolimerizables comerciales de diferentes propiedades, caracterizándose los materiales compuestos obtenidos mediante diversas técnicas experimentales.

IV.1.1. Caracterización de las resinas acrílicas autopolimerizables

La resina RK es una resina de metacrilato de metilo que posee un catalizador libre de amina terciaria y carece de cadmio, estando indicada para la terminación de esqueléticos, rebases de prótesis completas o parciales, prótesis provisionales y composturas. A pesar de tratarse de una resina autopolimerizable, una vez preparada, debe ser sometida a un proceso de polimerización bajo presión y temperatura controladas para alcanzar un grado de polimerización más completo.

La resina RP también es una resina de metacrilato de metilo, pero a diferencia de la anterior, está indicada para ser preparada mediante la técnica de “sal y pimienta” no necesitando un proceso de polimerización posterior bajo presión y temperatura. Se utiliza para el modelado de piezas secundarias en ataches o coronas de todo tipo, para la unión de las piezas sin tensión, la creación de muñones falsos y el modelado de cofias sobre escayolas.

La resina RK posee mayor estabilidad térmica que la resina RP, como lo indica su mayor temperatura de transición vítrea y de inicio de descomposición térmica (Tabla IV.1). Por otro lado, la resina RP posee un mayor grado de polimerización (relacionado con una menor entalpía de polimerización residual, $\Delta H_{POL.RES}$) y un módulo elástico (E') a 37°C (temperatura corporal) superior al de la resina RK (Tabla IV.1).

Tabla IV.1. Principales características físico-químicas de las resinas autopolimerizables.

Resina	$\Delta H_{POL.RES}$. (J/g)*	T_0 (°C)**	T_g (°C)***	E' a 37°C (MPa)***
RK	19	167	137	1294
RP	3	187	110	1439

*Experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

** Experimentos de termogravimetría (TGA).

*** Experimentos dinámico-termomecánicos (DMTA).

IV.1.2. Adición de nanofibras (NFG) y nanoláminas (NLG) de grafeno a la resina acrílica autopolimerizable RK

En la Tabla IV.2 se muestra la composición de los materiales compuestos de resina RK con distintas cantidades de NFG y NLG.

Tabla IV.2. Composición de los materiales compuestos de resina RK con nanofibras y nanoláminas de grafeno.

Material	NFG/NLG (%)	Monómero (%)	Polímero (%)
RK	0.00	38.51	61.49
RK_0.12NFG	0.12	37.42	62.46
RK_0.49NFG	0.49	38.00	61.51
RK_1.01NFG	1.01	37.62	61.37
RK_0.13NLG	0.13	37.65	62.22
RK_0.50NLG	0.50	37.53	61.97
RK_1.00NLG	1.00	37.53	61.47

La dispersión uniforme de nanopartículas es el primer paso en el procesado de los materiales compuestos reforzados con nanopartículas. La existencia de aglomeraciones produce una disminución sustancial de las propiedades mecánicas del material compuesto debido a que actúan como zonas de concentración de esfuerzos. Además, un buen nivel de dispersión da lugar a que el refuerzo tenga más área disponible para la unión con la matriz polimérica y una buena interacción es esencial para alcanzar propiedades óptimas (87).

Para evaluar el grado de dispersión de las nanofibras y nanoláminas de grafeno en la resina RK se realizaron experimentos de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura IV.1 se muestran las micrografías TEM de la resina RK con distintas cantidades de NFG (izquierda) y NLG (derecha).

Cuando se añade 0.1% en peso de NFG a la resina RK, las nanofibras de dispersan de forma homogénea en la matriz de resina acrílica RK y se observan fibras aisladas y extendidas. Las nanoláminas, en cambio, forman pequeños agregados debido a una mayor tendencia a aglomerarse y/o una menor afinidad por la matriz acrílica RK.

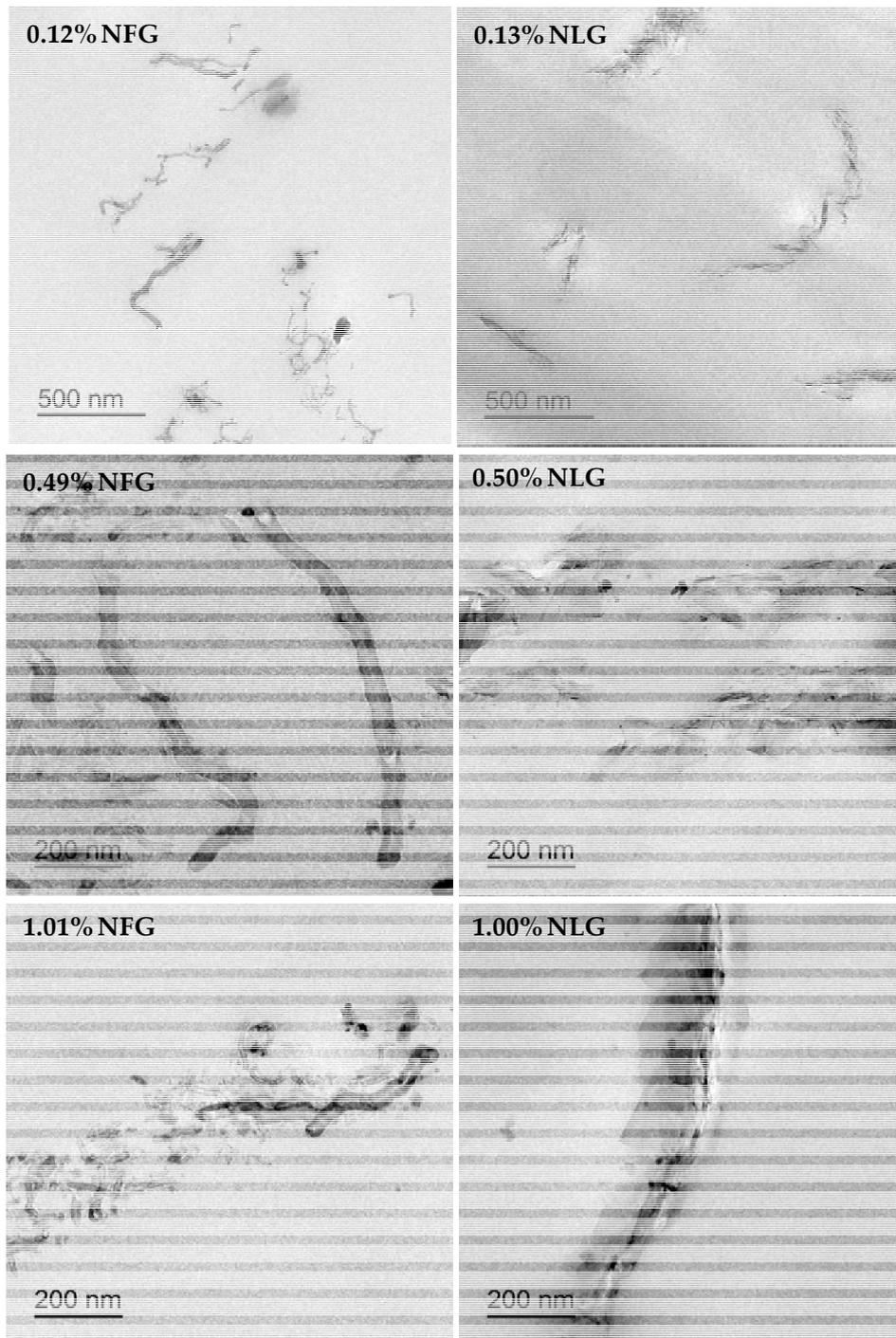


Figura IV.1. Micrografías TEM de la resina RK con distintas cantidades de nanofibras (NFG) y nanoláminas (NLG) de grafeno.

Estos resultados concuerdan con la bibliografía consultada en donde se señala que, a pesar de tener de que las nanoláminas de grafeno poseen una relación superficie-volumen mayor que las nanofibras de grafeno, las nanoláminas de grafeno son más difíciles de dispersar en la mayoría de polímeros (87-89).

Aumentando la cantidad de nanofibras de grafeno al 0.5% en peso, su dispersión sigue siendo homogénea aunque se observa una mayor aglomeración de nanofibras cortas alrededor de las nanofibras más largas. En los materiales compuestos de resina RK con nanoláminas de grafeno, la adición de 0.5% en peso de NLG origina agregados de mayor tamaño pero más dispersos y con menos láminas apiladas, como parece indicar el color menos intenso de los mismos. Con la adición del 1% en peso de NFG o NLG a la resina RK, no sólo la dispersión de las mismas es menor, sino que se forman agregados de partículas de gran tamaño, que pueden dificultar la interacción matriz-nanopartícula.

El grado de dispersión de las nanopartículas de grafeno puede afectar tanto al proceso de polimerización de la resina RK como a la transmisión de esfuerzos mecánicos en los materiales compuestos. En la Figura IV.2.a se muestra la variación del módulo elástico o de almacenamiento (E') en función de la temperatura para la resina RK y para la resina RK con 0.1% en peso de NFG o NLG. El módulo elástico de la resina RK disminuye en todo el intervalo de temperaturas estudiado al añadir 0.1% en peso de nanopartículas de grafeno y lo hace en mayor medida con las nanoláminas que con las nanofibras. En todos los casos, incluida la resina RK sin nanopartículas, aparece un proceso de polimerización residual, evidenciado por un hombro hacia arriba en la curva de variación de E' con la temperatura entre 80 y 140 °C. Este proceso ocurre a mayor temperatura cuando se añade NLG que cuando se añade NFG.

Aumentando la cantidad de NFG al 0.5% en peso aumenta el módulo elástico entre -30 y 100 °C (Figura IV.2.b). Añadiendo la misma cantidad de NLG, no sólo disminuye el módulo elástico de la resina RK, sino que el proceso de polimerización residual es más marcado indicando un menor grado de polimerización. Esto puede estar relacionado con la aglomeración de nanoláminas de grafeno y con la formación de agregados de nanopartículas de mayor tamaño.

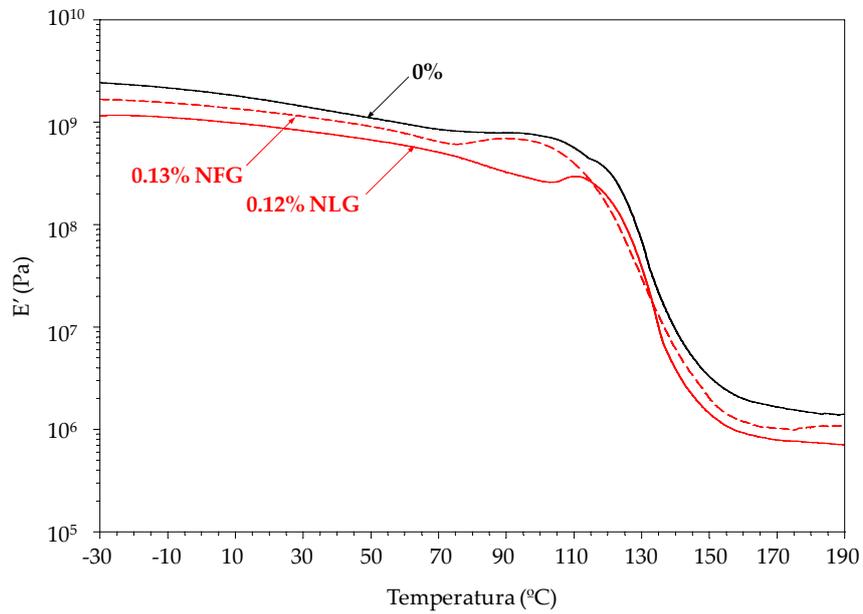


Figura IV.2.a. Variación del módulo elástico con la temperatura para la resina RK y de la resina RK con 0.1% en peso de NFG o NLG.

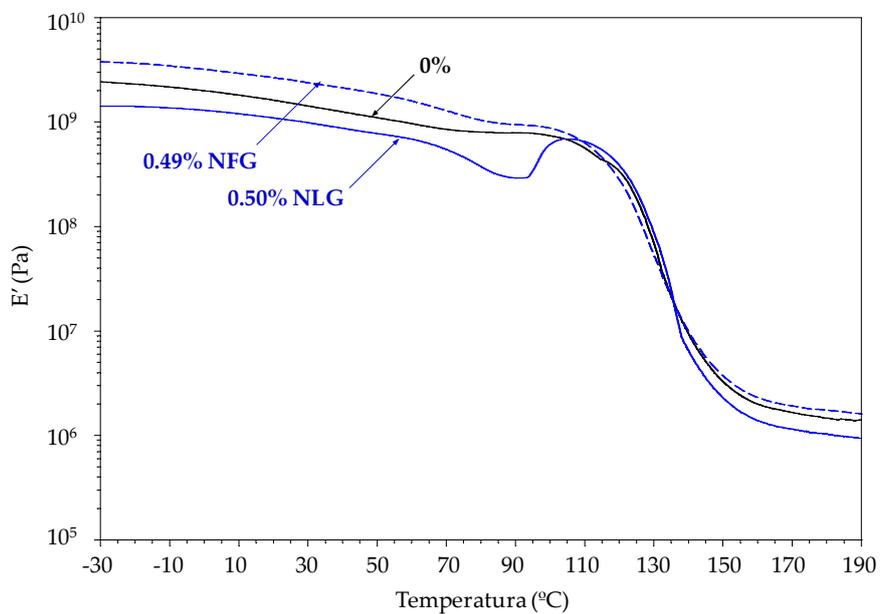


Figura IV.2.b. Variación del módulo elástico con la temperatura para la resina RK y de la resina RK con 0.5% en peso de NFG o NLG.

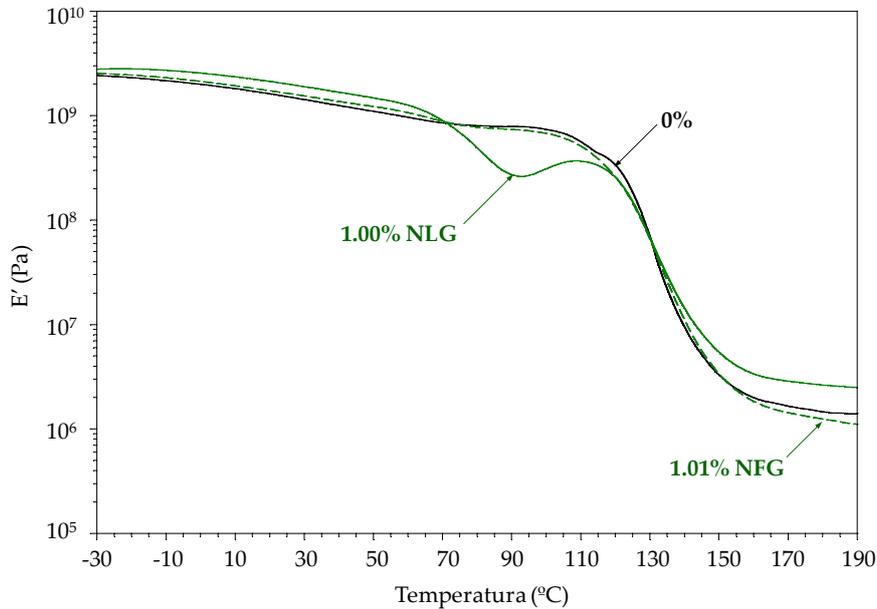


Figura IV.2c. Variación del módulo elástico con la temperatura para la resina RK y de la resina RK con 1% en peso de NFG o NLG.

Con la adición de un 1% en peso de NLG el módulo elástico de la resina RK aumenta ligeramente entre -30 y 70 °C aunque disminuye notablemente el grado de polimerización (el hombro entre 90 y 130°C es más marcado) (Figura IV.2.c). La adición de 1% de NFG, en cambio, no modifica el módulo elástico de la resina RK probablemente debido a que aunque se aumenta la cantidad de nanofibras, éstas se encuentran formando agregados de gran tamaño en el seno de la matriz polimérica.

Se observa una relación entre el módulo elástico y el tamaño y dispersión de los agregados de NFG y NLG en la matriz acrílica, de forma que una mayor dispersión y un menor tamaño de dichos agregados incrementa el módulo elástico de la resina RK. Lo mismo ocurre con el grado de polimerización, siendo tanto mayor cuanto menor es el tamaño de los agregados de nanopartículas.

Los mayores incrementos en el módulo elástico medido a 37 °C (temperatura corporal) se obtienen añadiendo 0.49% en peso de NFG o 1% en

peso de NLG (Tabla IV.3), aunque con estas cantidades de NLG el grado de polimerización es mucho menor.

Tabla IV.3. Valores del módulo elástico a 37 °C de los materiales compuestos de resina RK con distintos contenidos de NFG y NLG. Experimentos de DMTA.

Material	E' at 37°C (MPa)
RK	1294
RK_0.12NFG	1052
RK_0.49NFG	2181
RK_1.01NFG	1415
RK_0.13NLG	771
RK_0.50NLG	904
RK_1.00NLG	1741

A partir de los ensayos de DMTA también puede determinarse la temperatura de transición vítrea (T_g) de los materiales compuestos. La temperatura de transición vítrea es la temperatura que marca la transición entre rigidez (por debajo de la T_g) y flexibilidad (por encima de la T_g). Por debajo de la T_g los segmentos de polímero no poseen suficiente energía para reordenarse o rotar sobre sí mismos, de ahí que se comporten como un vidrio frágil. Cuando se calientan, se produce un incremento gradual de volumen hasta alcanzar la T_g , momento en el cual las cadenas se vuelven móviles y el polímero se vuelve más plástico o cauchoso. Si se sigue aumentando la temperatura, el polímero funde. En el contexto de los materiales dentales, sobre todo los utilizados para la fabricación de bases de dentaduras, la determinación de la T_g es importante debido a su relación con las condiciones de modelado. Una elevada T_g es recomendable para evitar cambios dimensionales debido a fluencia. Una T_g baja conlleva la formación de pequeñas tensiones internas que pueden influir en el curado del material dando lugar a altos valores de monómero residual (90).

La técnica de DMTA permite calcular la tangente delta o factor de pérdidas ($\tan \delta$) como la relación entre el módulo viscoso o de pérdidas (E'') y el módulo

elástico o de almacenamiento (E'). Las curvas de tangente delta en función de la temperatura reflejan los cambios en los movimientos de las cadenas poliméricas a nivel molecular, de forma que el máximo de tan delta refleja el movimiento segmentario de las cadenas de polímero y la temperatura a la que aparece la T_g del mismo. En las Figuras IV.3a-b se comparan las curvas de variación de tangente delta en función de la temperatura para la resina RK con distintas cantidades de NFG y NLG respectivamente y en la Tabla IV.4 se resumen los resultados obtenidos a partir de dichas curvas. La adición de nanopartículas de grafeno produce una ligera variación ($\pm 2^\circ\text{C}$) en la T_g de la resina RK. Al adicionar 0.1% o 0.5% en peso de nanofibras de carbono, la T_g disminuye en 2°C . Cuando se añaden nanoláminas de grafeno, aunque la T_g también disminuye, aparece un segundo máximo en las curvas de tangente delta que se asocia al proceso de polimerización residual y que, en el caso de la resina RK con 0.5% en peso de NLG, interfiere con la transición vítrea originando dos picos en lugar de uno apareciendo la T_g a 138°C .

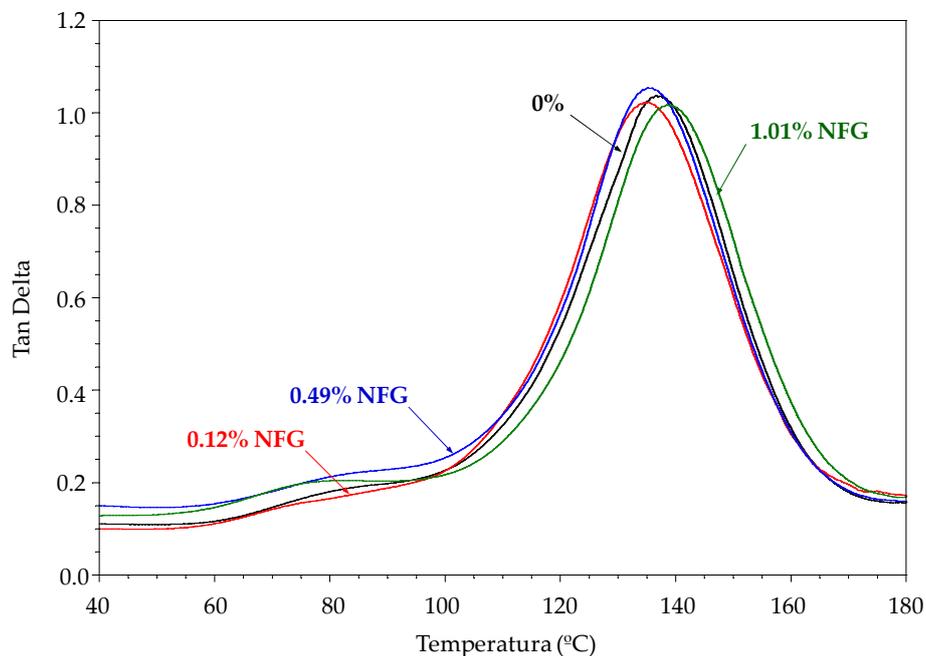


Figura IV.3a. Variación de la tangente delta con la temperatura de los materiales compuestos de resina RK con distintos contenidos de NFG.

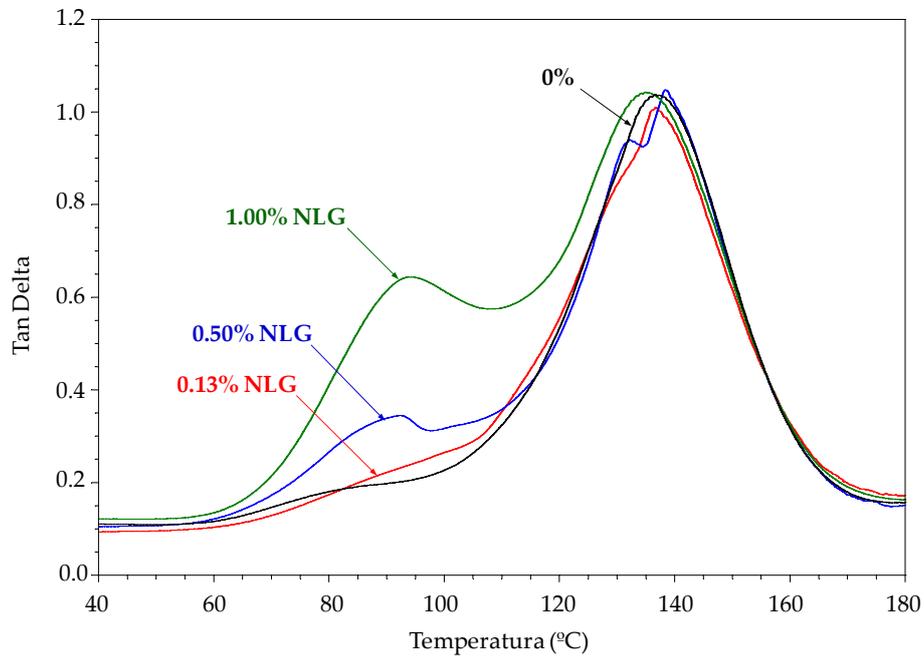


Figura IV.3b. Variación de la tangente delta con la temperatura de los materiales compuestos de resina RK con distintos contenidos de NLG.

Tabla IV.4. Valores del máximo de tan delta y de la temperatura de transición vítrea de los materiales compuestos de resina RK con distintos contenidos de GNF y GNP. Experimentos de DMTA.

Material	Máx. Tan Delta	T _g (°C)
RK	1.03	137
RK_0.12NFG	1.02	135
RK_0.49NFG	1.05	135
RK_1.01NFG	1.01	138
RK_0.13NLG	1.01	136
RK_0.50NLG	1.05	138
RK_1.00NLG	1.04	135

Se estudió la resistencia mecánica de la resina RK con distintas cantidades de NFG o NLG mediante ensayos de compresión de pilares cilíndricos macizos.

A pesar de que el PMMA es el material por excelencia para la fabricación de bases de dentaduras, la deformación cíclica que sufren las prótesis dentales durante su uso puede ocasionar la fractura de las mismas, siendo la baja resistencia al impacto y a la baja resistencia transversal y de flexión del propio PMMA las principales causas de fractura. Dicho proceso se deriva de la iniciación y propagación de grietas. La estrategia de reforzar un polímero con nanofibras se basa en el aumento del módulo elástico y resistencia mecánica que se produce gracias a la distribución de tensiones entre las fibras. Éstas son capaces de soportar las tensiones sin sufrir prácticamente deformación, pero para ello debe existir una buena interacción interfacial entre la fibra y la matriz polimérica (91). Lo mismo sucede con los nanorefuerzos en donde la interacción interfacial también es crítica porque es la encargada de transmitir las extraordinarias propiedades del refuerzo a nivel macroscópico (87). De los muchos mecanismos que se han propuesto para mejorar de la tenacidad de la matriz con nanomateriales, parece que son dos los más acertados:

-Desviación de grieta: Cuando la grieta se aproxima a una nanopartícula, se produce una desviación de la misma. Se requiere una buena interacción interfacial con la matriz polimérica.

-“*Crack bridging*”: Las nanopartículas crean un puente en las nano y microfracturas. Requiere partículas de alta relación de aspecto.

En la Figura IV.4 se comparan las curvas de tensión en función de la deformación de los materiales compuestos de resina RK con distintas cantidades de NFG y NLG. Los principales parámetros obtenidos a partir de estas curvas se muestran en la Tabla IV.5. La adición de nanofibras y de nanoláminas de grafeno produce un descenso del módulo de Young y del límite elástico, y un aumento de la elongación a rotura para cantidades del 0.12 y 0.13 % respectivamente (además de para 0.49% de NFG), indicando que se produce una mejora en la flexibilidad de los materiales compuestos. Con cantidades mayores de cualquiera de los derivados de grafeno se produce una pérdida importante de propiedades mecánicas, particularmente cuando se adiciona 1% de nanoláminas de grafeno.

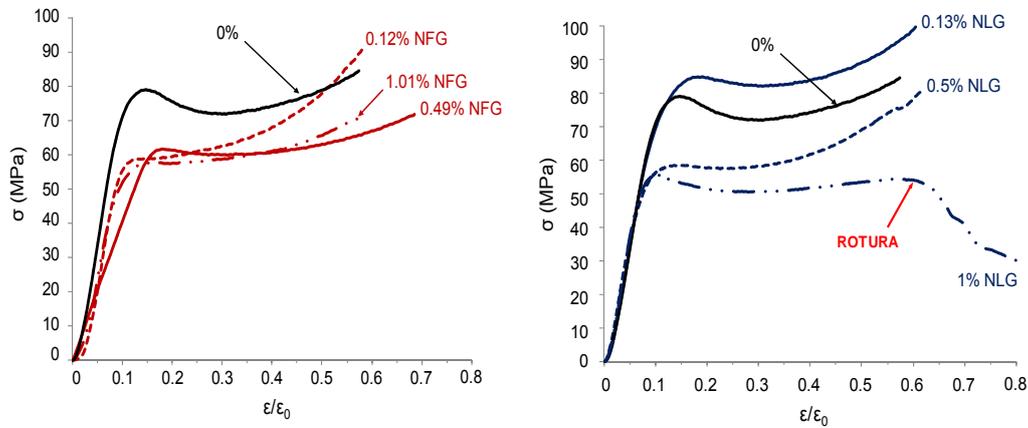


Figura IV.4. Curvas tensión vs deformación para los materiales compuestos de resina RK con distintos contenidos de NFG (izquierda) o NLG (derecha). Ensayos de compresión (5 kN de carga máxima).

Tabla IV.5. Valores de algunas propiedades mecánicas de los materiales compuestos de resina RK con distintos contenidos de NFG y NLG. Ensayos de compresión (5 kN de carga máxima).

Material	Módulo de Young (GPa)	Límite elástico (MPa)
RK	846 ± 103	80 ± 1
RK_0.12NFG	571 ± 196	58 ± 2
RK_0.49NFG	592 ± 153	62 ± 2
RK_1.01NFG	533 ± 146	57 ± 1
RK_0.13NLG	113 ± 22	84 ± 3
RK_0.50NLG	105 ± 7	58 ± 1
RK_1.00NLG	67 ± 1	55 ± 1

En la Figura IV.5 se muestra el aspecto de los pilares de materiales compuestos tras realizar el ensayo de compresión. Con la adición 0.1 o 0.5% en peso de NFG, no se observa formación de grietas mientras que la adición de NLG, incluso en pequeñas cantidades origina numerosas grietas y genera un acabado rugoso tanto mayor cuanto mayor es el contenido en nanoláminas añadido.

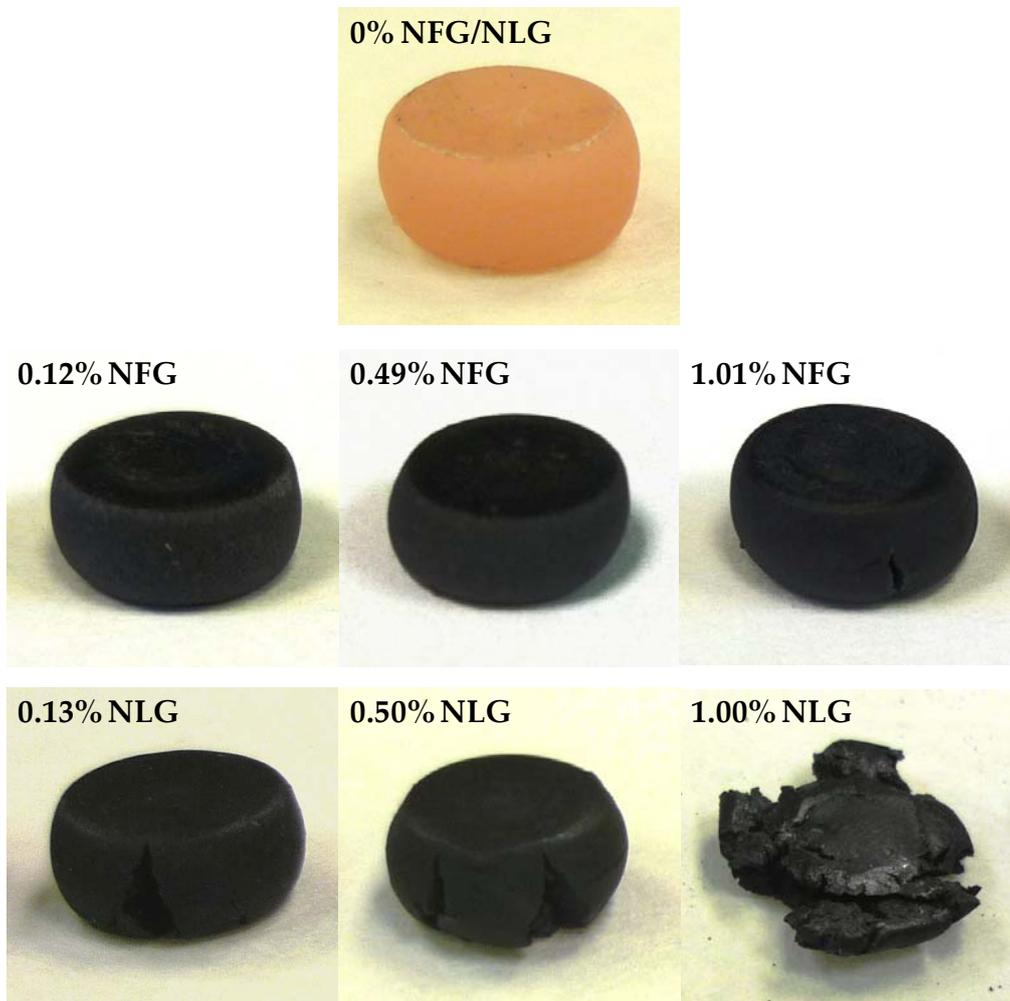


Figura IV.5. Aspecto de los pilares de los materiales compuestos de resina RK sin y con distintos contenidos de NFG o NLG tras realizar los ensayos de compresión.

Se siguió el cambio dimensional de los pilares de materiales compuestos tras el ensayo de compresión midiendo tanto el diámetro como la altura de los mismos antes y tras realizar el ensayo. En la Figura IV.6 se representa dicha variación en términos porcentuales. La adición de nanofibras de grafeno produce un descenso del porcentaje de deformación tanto en altura como en diámetro de la resina RK, sobre todo cuanto mayor es el contenido de NFG añadido (1% en peso). La adición de nanoláminas de grafeno en cantidades mayores al 0.1% en peso, en cambio, produce un aumento del porcentaje de deformación de la resina RK debido a la mayor formación de grietas. Añadiendo un 1% en peso de NPG, la

formación de grietas es tan significativa que no se pudo determinar el cambio dimensional.

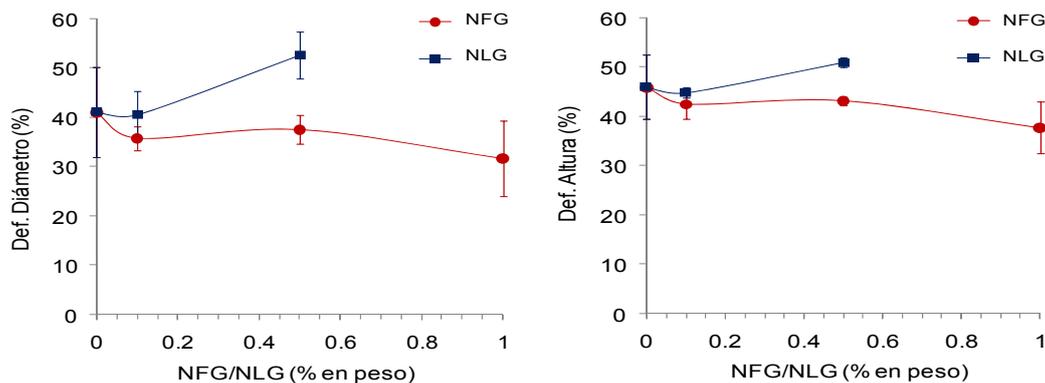


Figura IV.6. Variación del porcentaje de deformación en diámetro (izquierda) y altura (derecha) de los pilares de los materiales compuestos de resina RK con distintos contenidos de NFG (izquierda) o NLG (derecha) tras los ensayos de compresión hasta 5 kN.

En resumen, la adición de nanoláminas de grafeno a la resina RK genera menor grado de polimerización del material compuesto y una mayor formación de grietas. Esto está relacionado con una interacción matriz-nanorefuerzo pobre y una menor dispersión de las nanopartículas en el seno de la matriz polimérica. Ambos hechos se acentúan más cuanto mayor es el contenido de NLG añadido. Por otra parte, la adición de nanofibras de grafeno en pequeñas cantidades (0.12-0.46% en peso) aumenta la tenacidad de la resina RK evitando la formación de grietas. Las nanofibras de grafeno se dispersan mejor en la resina RK que las nanoláminas sin alterar el grado de polimerización que es similar al de la resina RK. Las propiedades óptimas se obtienen añadiendo 0.49% en peso de NFG a la resina RK (mayor incremento de módulo elástico a 37°C, ausencia de agrietamiento y menor variación dimensional bajo esfuerzos de compresión).

IV.1.3. Adición de nanofibras (NFG) o nanoláminas (NLG) de grafeno a diferentes resinas acrílicas autopolimerizables

También se estudió el efecto de añadir distintas cantidades de nanofibras o nanoláminas de grafeno a la resina autopolimerizable RP. Al añadir cantidades de NFG mayores al 0.1% en peso la formación de agregados es considerable y el módulo elástico disminuye en todo el intervalo de temperaturas estudiado, si bien se observa agrietamiento de las probetas durante los ensayos de compresión con cantidades superiores al 0.5% en peso. Las NLG, en cambio, se dispersan bien cuando se añaden pequeñas cantidades, no mejoran el módulo elástico de la resina RP y aumentan el agrietamiento de la misma bajo esfuerzos de compresión.

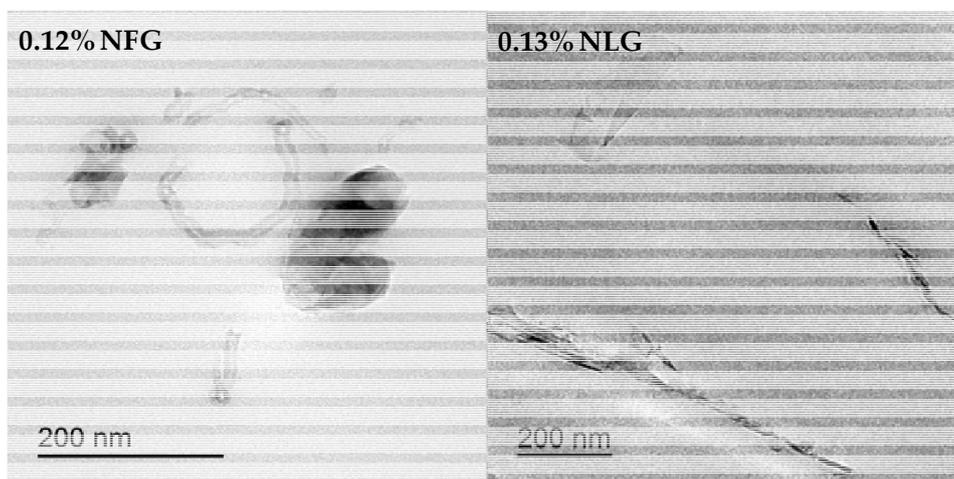
Para evaluar el efecto del tipo de resina acrílica autopolimerizable en las propiedades de materiales compuestos resina-NFG y resina-NLG, se comparan los materiales con un 0.1% en peso de nanopartículas. En la Tabla IV.6 se resumen las formulaciones estudiadas.

Tabla IV.6. Composición de los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con un 0.1% en peso de NFG o NLG.

Material	NFG/NLG (%)	Monómero (%)	Polímero (%)
RK	0.00	38.51	61.49
RK-0.1 NFG	0.12	37.42	62.46
RK-0.1 NLG	0.13	37.65	62.22
RP	0.00	25.46	74.54
RP-0.1 NFG	0.10	24.57	75.33
RP-0.1 NLG	0.12	35.20	64.67

En la Figura IV.7 se muestran las micrografías TEM de las resinas RK y RP con 0.1% en peso de NFG y NLG. Para bajos contenidos de nanopartículas de grafeno, la dispersión de las mismas en el seno de la matriz es homogénea. Mientras las nanofibras pueden encontrarse aisladas y estiradas, las nanoláminas tienden a formar agregados de partículas consistentes en varias láminas de apiladas.

RK



RP

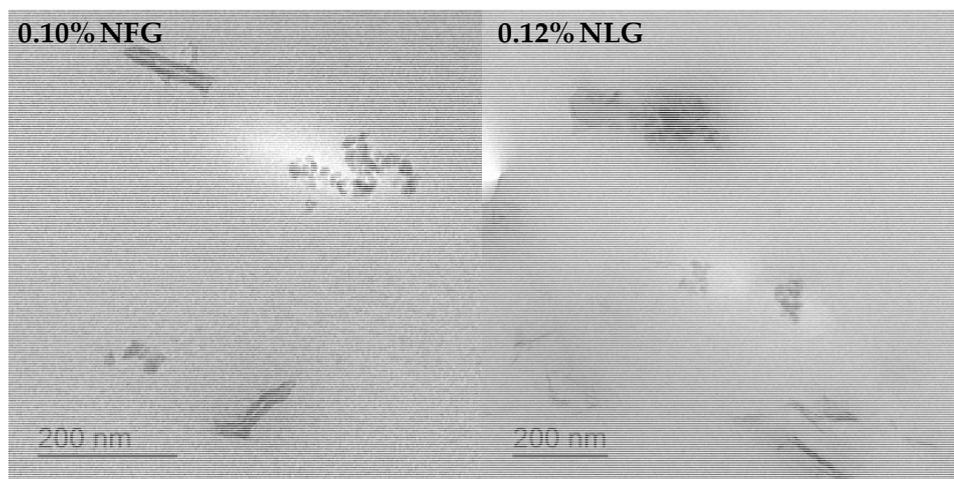


Figura IV.7. Micrografías TEM de los materiales compuestos de resina RK (arriba) y RP (abajo) con 0.1% en peso de NFG o NLG.

La adición de 0.1% en peso de NFG a la resina RK disminuye ligeramente su módulo elástico en todo el intervalo de temperaturas estudiado (Figura IV.8a). Cuando se añade la misma cantidad de nanofibras de grafeno a la resina RP, en cambio, el módulo elástico de la resina no se modifica prácticamente antes de iniciarse la transición vítrea, si bien aumenta al incrementarse la temperatura, así como se produce un aumento de la temperatura de transición vítrea. Las

variaciones en el módulo elástico de las resinas RK y RP son más marcadas al añadir nanoláminas de grafeno. Para la resina RK, la adición de 0.1% en peso de NLG provoca una disminución del módulo elástico en todo el intervalo de temperaturas estudiado y se exalta la polimerización residual entre 105-135°C (Figura IV.8b). Cuando se añaden nanoláminas de grafeno a la resina RP el módulo elástico disminuye a partir de 15°C y se observa una transición vítrea más extendida con menor pendiente de la curva de $\log E'$ vs T, lo que puede indicar una mayor segregación de fases en el material compuesto.

Como se muestra en la Tabla IV.7, la adición de 0.1% en peso tanto de NFG como de NLG no mejora el módulo elástico a 37°C de las resinas RK y RP.

Tabla IV.7. Valores del módulo elástico a 37 °C de los materiales compuestos de resina RK y RP con 0.1% en peso de NFG o NLG. Experimentos de DMTA.

Material	E' a 37°C (MPa)
RK	1294
RK-0.1 NFG	1052
RK-0.1 NLG	771
RP	1439
RP-0.1 NFG	1332
RP-0.1 NLG	1084

En las Figuras IV.9a y IV.9b se comparan las curvas de variación de tangente delta en función de la temperatura para las resinas RK y RP con 0.1% en peso de NFG y de NLG respectivamente. La adición de 0.1% en peso de nanopartículas de grafeno a la resina RK no modifica la T_g del material ($\Delta T_g = \pm 1^\circ\text{C}$) - Tabla IV.8. Además, el valor del máximo de tan delta no varía, indicando que no se modifica el grado de entrecruzamiento de la resina RK. Para la resina RP, la variación en la T_g también es pequeña: aumenta 3°C al añadir NFG y disminuye 4°C al añadir NLG, y el valor del máximo de tangente delta se afecta más añadir NLG a la resina RP que a la resina RK (Figura IV.9b). También, en la Figura IV.9b se observa la exaltación del valor de tan delta a menor temperatura

en los materiales compuestos con 0.1 % de derivado de grafeno, indicando una mayor polimerización residual.

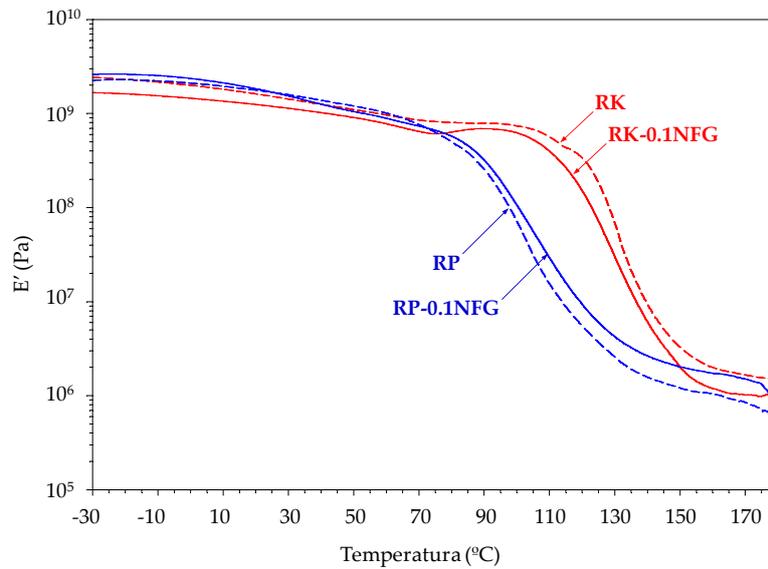


Figura IV.8a. Variación del módulo elástico con la temperatura para los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1% en peso de NFG.

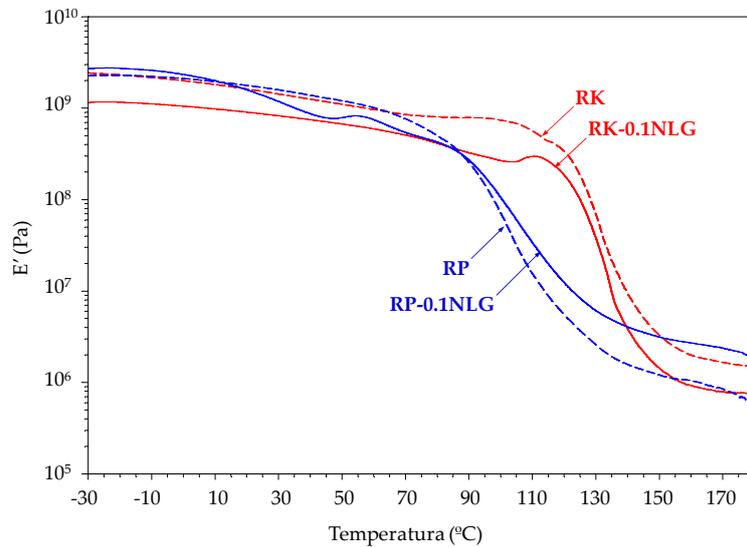


Figura IV.8b. Variación del módulo elástico con la temperatura para los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1% en peso de NLG.

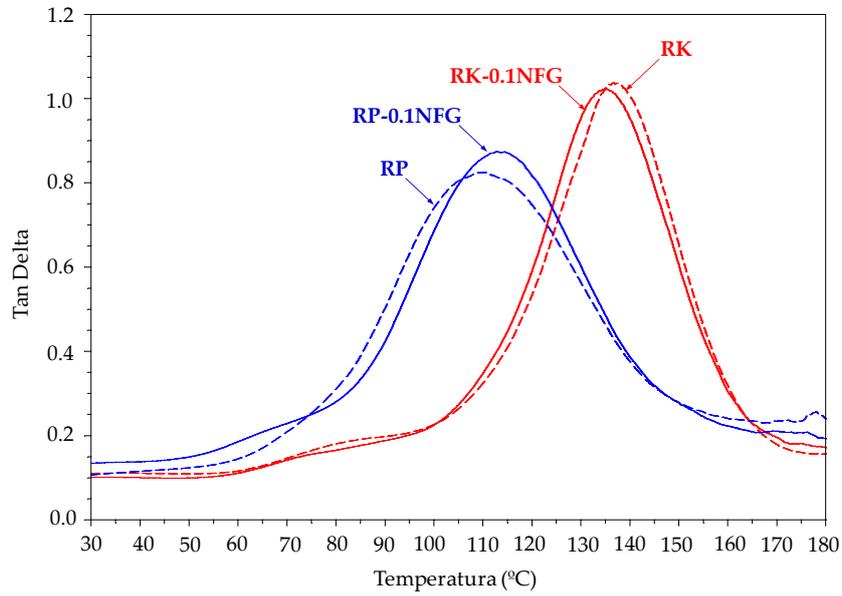


Figura IV.9a. Variación de la tangente delta con la temperatura de los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1% en peso de NFG.

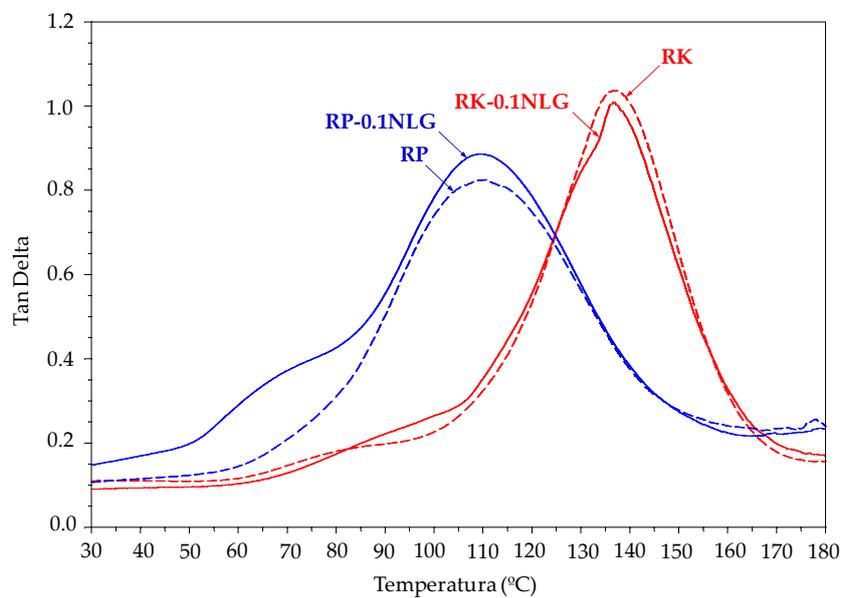


Figura IV.9b. Variación de la tangente delta con la temperatura para los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1% en peso de NLG.

Tabla IV.8. Valores del máximo de tan delta y de la temperatura de transición vítrea de los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1% en peso de NFG o NLG. Experimentos de DMTA.

Material	Max. Tan Delta	T _g (°C)
RK	1.03	137
RK-0.1 NFG	1.02	135
RK-0.1 NLG	1.01	136
RP	0.82	110
RP-0.1 NFG	0.87	113
RP-0.1 NLG	0.80	106

Un valor de tangente delta más elevado indica un alto grado de disipación de la energía y por tanto un alto grado de deformación no-elástica (78). Esto coincide con los resultados de los ensayos de compresión de la Figura IV.10 en donde se observa una mayor deformación plástica en las formulaciones con resina RK que en las formulaciones con resina RP. La adición de 0.1% de un derivado de grafeno disminuye las propiedades mecánicas de las dos resinas acrílicas en mayor proporción al añadir 0.1 % de NLG y en la resina RK.

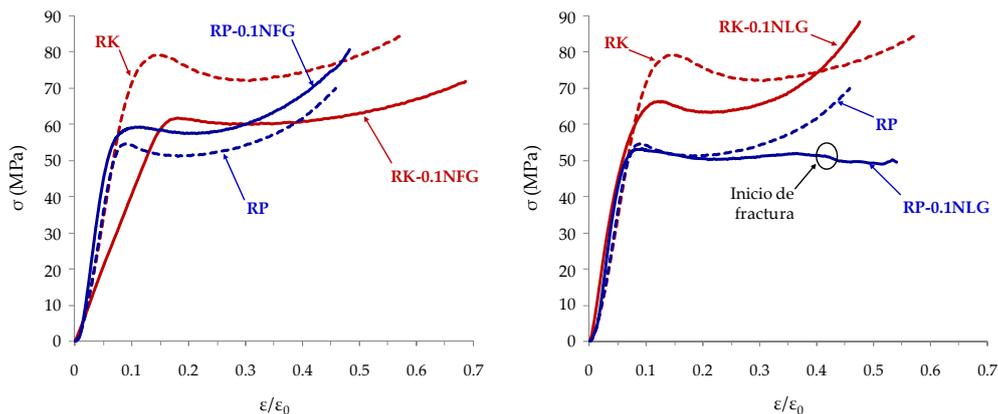


Figura IV.10. Curvas de tensión en función de la deformación para los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1% en peso de NFG (izq.) o NLG (der.). Ensayos de compresión (5 kN de carga máxima).

Al estudiar el aspecto de los pilares de materiales compuestos resina tras realizar el ensayo de compresión (Figura IV.11) se observa que la presencia de grietas es mayor en los materiales con 0.1% de GNP que en los que contienen 0.1 % en peso de GNF, y que el efecto es más acusado en la resina RP que en la resina RK. Esta formación de grietas propicia la mayor deformación de las probetas bajo la misma carga, como se muestra en la Figura IV.12, y una menor capacidad para soportar cargas de compresión (Tabla IV.9).

La adición de 0.1% en peso de NFG a la resina RK aumenta su tenacidad al aumentar la capacidad del material para absorber esfuerzos sin rotura frágil y con la consecuente formación de grietas. La adición de 0.1 % de NLG, en cambio, facilita la rotura frágil del material bajo esfuerzos de compresión y también favorece la formación de grietas. Con la resina RP ocurre algo similar. La adición de un 0.1% en peso de NFG aumenta la tenacidad de la resina RP y evita la formación de grietas, pero la adición de la misma cantidad de NLG la facilita, dando lugar a la ruptura frágil del material.

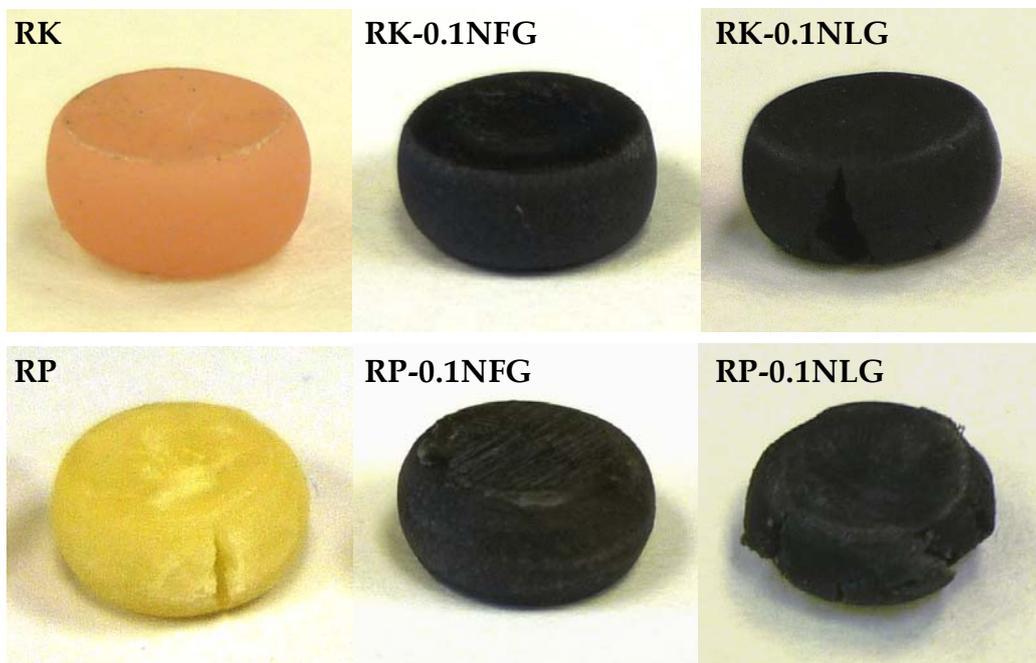


Figura IV.11. Aspecto de los pilares de los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1% en peso de NFG o NLG tras realizar los ensayos de compresión hasta 5 kN.

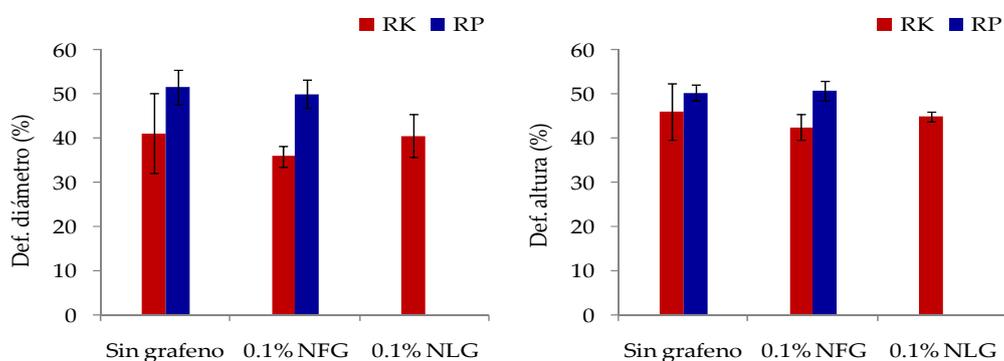


Figura IV.12. Variación del porcentaje de deformación en diámetro (izq.) y altura (der.) de los pilares de los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1 % en peso de NFG o NLG tras los ensayos de compresión hasta 5 kN.

Tabla IV.9. Valores de tensión a 5 kN de carga en los ensayos de compresión de pilares macizos de los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con 0.1% en peso de NFG o NLG.

Material	Tensión a 5kN (MPa)
RK	89 ± 6
RK-0.1 NFG	85 ± 15
RK-0.1 NLG	$99 \pm 14^*$
RP	$75 \pm 4^*$
RP-0.1 NFG	77 ± 5
RP-0.1 NLG	$60 \pm 9^*$

*Con agrietamiento de las probetas.

IV.2. ENVEJECIMIENTO ACELERADO DE RESINAS ACRÍLICAS AUTOPOLIMERIZABLES CON NANOFIBRAS DE GRAFENO

Entre los problemas más comunes de las resinas acrílicas utilizadas para las bases de dentaduras se encuentran la absorción de agua y la solubilidad.

En uso, la resina se encuentra en constante contacto con saliva. En las prótesis removibles, la resina también puede estar sumergida en agua o sustancias limpiadoras cuando no está en uso. Durante dichas inmersiones, el material sufre dos procesos: absorción de agua y pérdida de sustancias solubles. Ambos procesos pueden influir negativamente en las propiedades del material. Una elevada absorción de agua y solubilidad de las resinas para bases de dentaduras se asocia con hinchamientos, distorsiones, endurecimiento, absorción de olores, crecimiento de bacterias, cambios de color y problemas de adhesión, entre otros. Por ello, una resina acrílica ideal para uso dental debe tener una baja absorción de agua y no debe liberar sustancias (87-89).

Afortunadamente las resinas acrílicas para bases de dentaduras poseen una baja solubilidad aunque se liberan aditivos y de monómero libre sin reaccionar (90). Su lixiviación puede generar porosidad y filtración de agua en los materiales. Algunos autores señalan que el agua puede absorberse en microhuecos, propagándose entre las macromoléculas de polímero acrílico, obligándolas a separarse, ejerciendo así un efecto plastificante (91, 92). También se ha demostrado que las resinas acrílicas dentales son más solubles en saliva artificial que en agua destilada (debido a la mayor presión osmótica debida a la presencia de sales) y que el porcentaje de absorción de agua excede considerablemente al de pérdida de sustancias solubles (88).

En este estudio se prepararon muestras de resina RK y resina RP con y sin nanofibras de grafeno (ya que se obtuvieron mejores resultados que con la adición de nanoláminas de grafeno). Se añadió la cantidad óptima de nanofibras de grafeno para cada resina, esto es, 0.5% en peso para la resina RK y 0.2% en peso para la resina RP (cantidad optimizada en un estudio anterior a este trabajo (93); estas cantidades de NFG producían el mayor incremento del módulo elástico a 37 °C, una menor formación de grietas y una mayor tenacidad. En la Tabla IV.10 se resumen las formulaciones estudiadas.

Los materiales compuestos se caracterizaron antes y tras realizar un proceso de envejecimiento acelerado en saliva artificial durante 30 días a 37 °C. Este proceso de envejecimiento acelerado se seleccionó para simular las condiciones habituales de uso de las bases de dentaduras de materiales acrílicos (87-92).

Tabla IV.10. Composición de los materiales compuestos de resina RK y RP con nanofibras de grafeno antes y tras envejecimiento acelerado.

Sin envejecer	NFG (%)	Monómero (%)	Polímero (%)
RK	0.00	37.65	62.35
RK-0.5 NFG	0.52	37.63	61.85
RP	0.00	26.88	73.12
RP-0.2 NFG	0.22	26.47	73.31
Tras envejecimiento	NFG (%)	Monómero (%)	Polímero (%)
RK-env	0.00	37.86	62.14
RK-0.5 NFG-env	0.50	37.59	61.91
RP-env	0.00	25.15	74.85
RP-0.2 NFG-env	0.22	25.48	74.30

Durante la realización de los ensayos de envejecimiento, se un observó un cambio de coloración de la disolución de saliva artificial (aparece un color amarillento) en la que se encontraban los materiales de resina RP sin y con NFG, como se muestra en las Figuras IV.13a y IV.13b respectivamente. La intensidad de la coloración es similar en la resina RP tras 20 y 30 días de envejecimiento en saliva artificial, pero se intensifica la pasar el tiempo en el material compuesto RP-0.2 NFG. La coloración de la disolución de saliva artificial durante el envejecimiento acelerado se puede deber a la liberación de aditivos y/o monómero de la resina acrílica. En la resina RP, la coloración amarillenta puede deberse a la liberación de N,N-dimetil-p-toluidina utilizada como activador en esta resina y que, a temperatura ambiente, es un líquido viscoso ligeramente soluble en agua y de un color pardo-amarillento. En cambio, no se observa amarilleamiento en la disolución de saliva artificial en la resina RK ni en RK-0.5 NFG (Figuras IV.14a y IV.14b).

Por ello, se siguió la variación del pH de las disoluciones de saliva artificial con el tiempo. En la Figura IV.15 se muestra la variación del pH de la disolución de saliva en función del tiempo para los materiales de resinas RK (izquierda) y RP (derecha). En ambas resinas se observa un aumento de pH de la disolución de saliva artificial (su pH era 6.96) al aumentar el tiempo de envejecimiento, el cual es menos marcado cuando las resinas contienen NFG, indicando que la adición de NFG inhibe la liberación de sustancias durante el envejecimiento. El aumento de

pH se puede deber tanto a la absorción de iones hidronio $[H_3O]^+$ por la matriz de resina como a la liberación de sustancias solubles, capaces de neutralizar dichos iones.

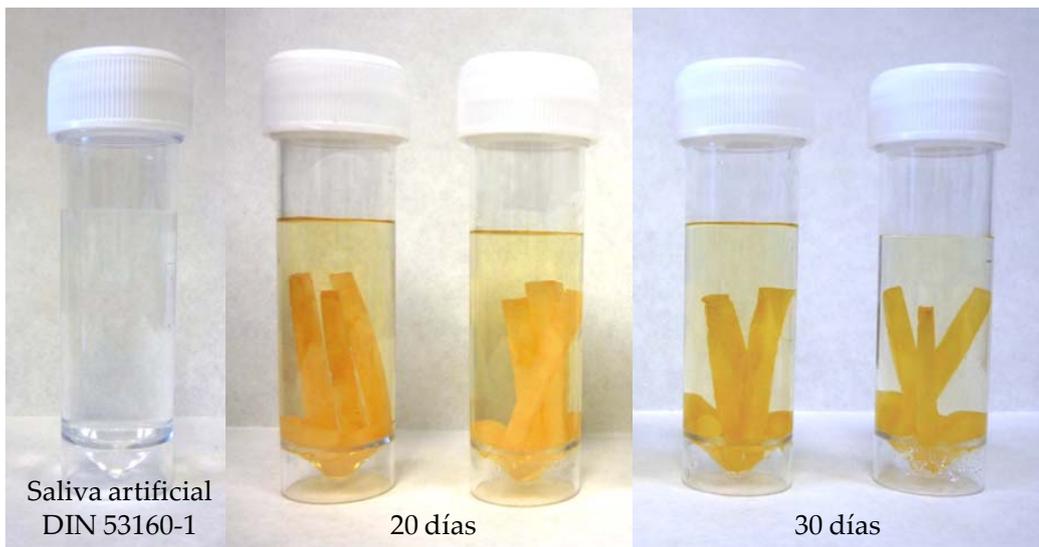


Figura IV.13a. Resina RP sometida a envejecimiento en saliva artificial.

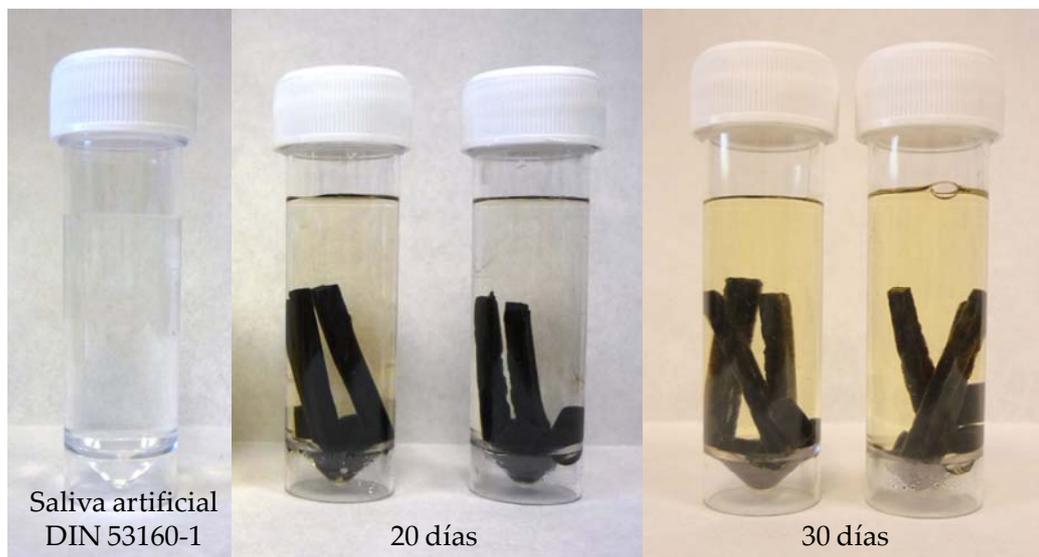


Figura IV.13b. Materiales compuestos de resina RP con 0.2% en peso de NFG sometidos a envejecimiento en saliva artificial.

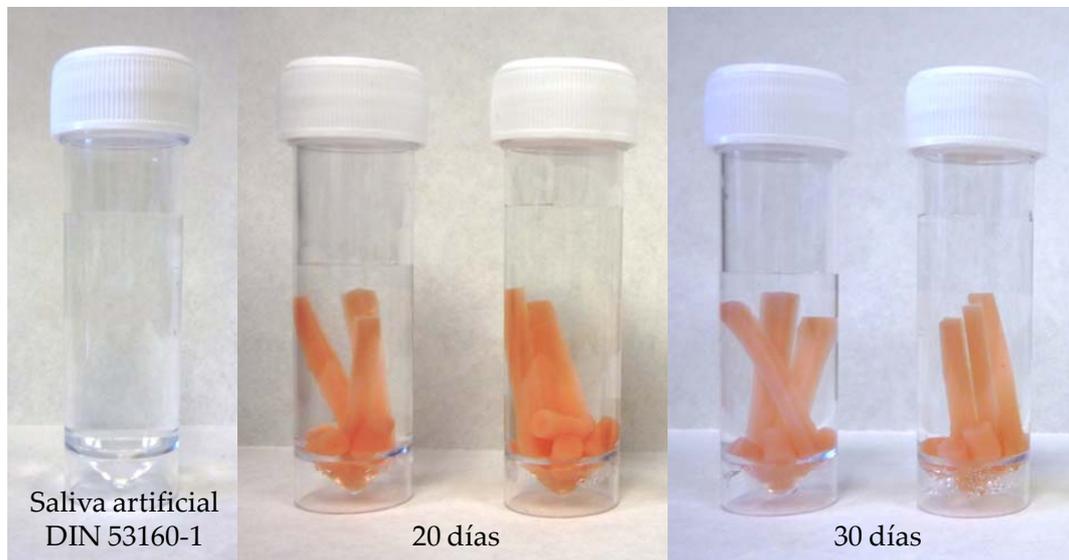


Figura IV.14a. Resina RK sometida a envejecimiento en saliva artificial.

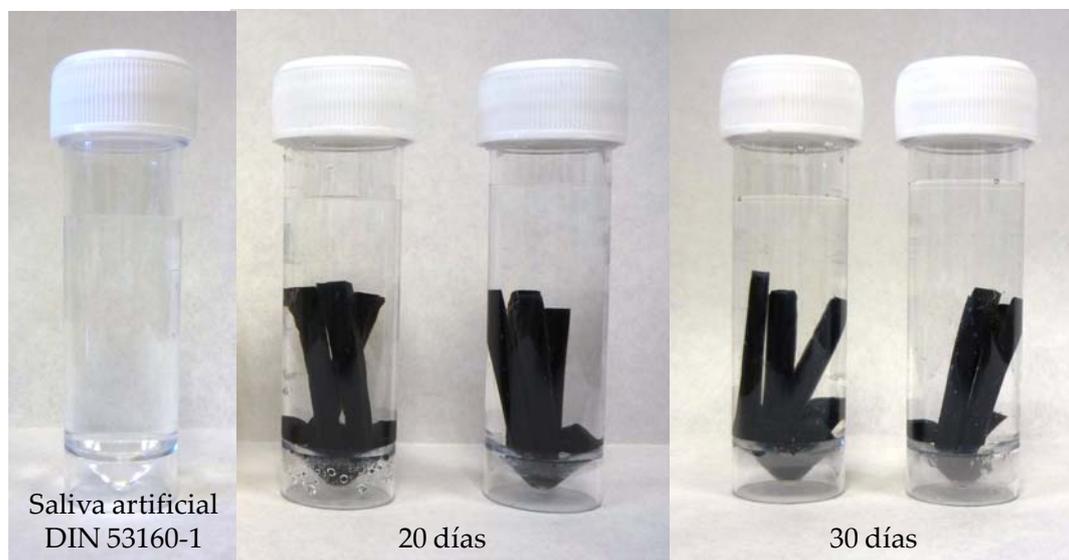


Figura IV.14b. Materiales compuestos de resina RK con 0.5% en peso de NFG sometidos a envejecimiento en saliva artificial.

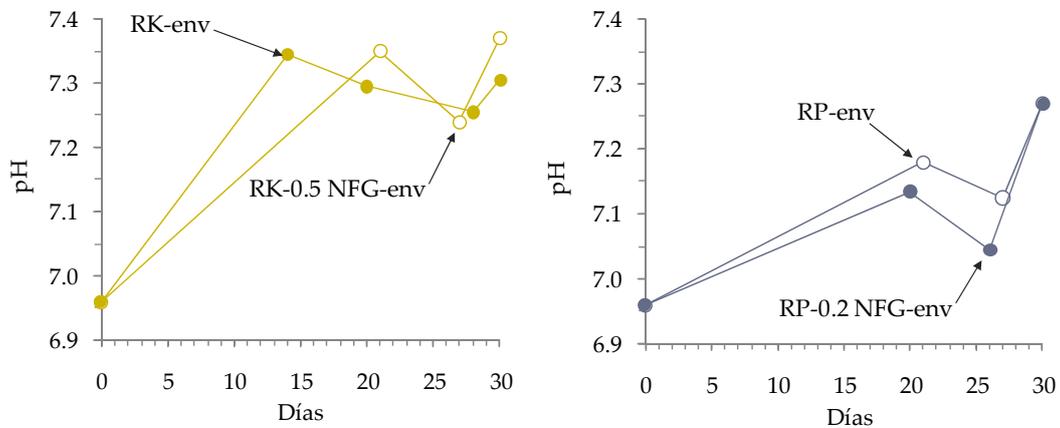


Figura IV.15. Variación del pH de la saliva artificial con el tiempo durante los ensayos de envejecimiento de los materiales compuestos de resina RK y RP sin y con nanofibras de grafeno.

Se estudió el efecto del envejecimiento acelerado en saliva artificial en las propiedades mecánicas de las resinas RP y RK sin y con nanofibras de grafeno. Mediante ensayos de flexión en 3 puntos se calculó la resistencia a la flexión y a partir de las curvas de tensión en función de la deformación obtenidas en los ensayos de compresión, se calculó el límite elástico, la tenacidad, la tensión a rotura y la tensión durante el inicio de la formación de grietas.

Mediante un análisis estadístico (ANOVA factorial) de los datos obtenidos se evaluó el efecto del tipo de resina, de la adición de nanofibras de grafeno y el efecto del envejecimiento acelerado en saliva artificial en las propiedades mecánicas de los materiales.

En la Tabla IV.11 se muestra el efecto de los factores (tipo de resina, envejecimiento y adición de NFG) en la resistencia a la flexión de los materiales. En todos los factores, se encontraron diferencias significativas entre los distintos niveles de las variables independientes estudiadas, a excepción de la interacción entre el tipo de resina y el envejecimiento ($p=0.161$), lo que indica que el envejecimiento acelerado disminuye la resistencia a la flexión de las resinas, pero no existen diferencias significativas para las dos resinas acrílicas (Figura IV.16c y IV.16d).

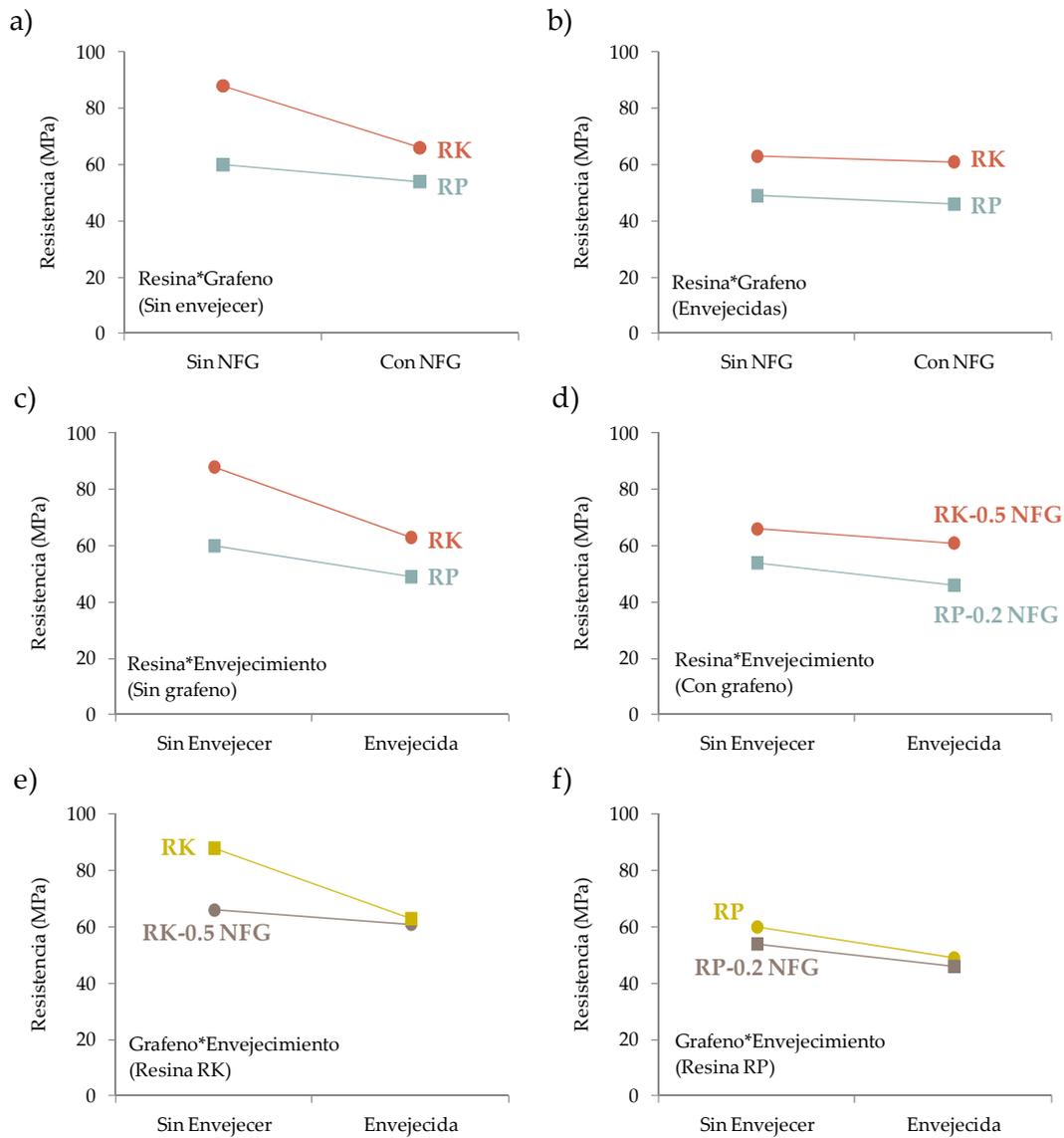


Figura IV.16. Interacciones entre los diferentes factores en la resistencia a la flexión los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del ensayo de envejecimiento.

Tabla IV.11. Efecto de los factores en la resistencia a la flexión de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG.

Origen	Sig.
Resina	0.000
Grafeno	0.000
Envejecimiento	0.000
Resina * Grafeno	0.042
Resina * Envejecimiento	0.161
Grafeno * Envejecimiento	0.006
Resina * Grafeno * Envejecimiento	0.025

En la Tabla IV.12 se incluyen los valores de resistencia a la flexión en tres puntos de los materiales compuestos. Los valores de resistencia a la flexión son mayores en la resina RK que en la resina RP y la adición de NFG disminuye la resistencia a la flexión de los mismos. Tras realizar el envejecimiento acelerado disminuye la resistencia a la flexión de los materiales compuestos, pero el descenso es menos marcado en los materiales que contienen NFG. Estas tendencias se observan de manera más clara en la Figura IV.17.

Tabla IV.12. Resistencia a la flexión en tres puntos de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y tras envejecimiento acelerado.

Material	Resistencia a la flexión (MPa)
RK	88 ± 8
RK-0.5 NFG	66 ± 2
RP	60 ± 7
RP-0.2 NFG	54 ± 5
RK-env	63 ± 5
RK-0.5 NFG-env	61 ± 3
RP-env	49 ± 6
RP-0.2 NFG-env	46 ± 2

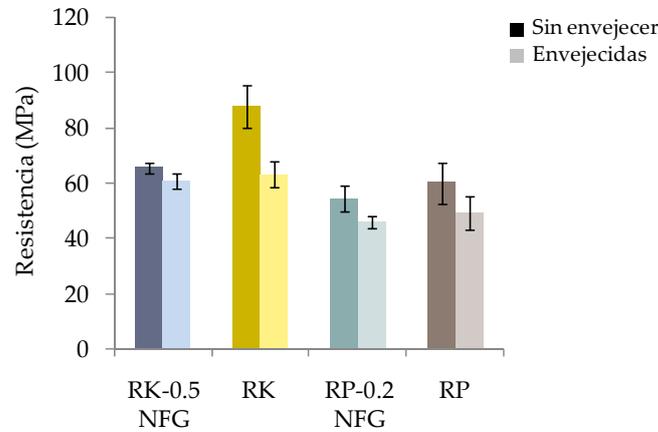


Figura IV.17. Variación de la resistencia a la flexión de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del envejecimiento acelerado.

En la Figura IV.18a se comparan las curvas de tensión en función de la deformación para los materiales RK y RK-0.5 NFG antes y después del envejecimiento acelerado. En la Figura IV.18b, se realiza la misma comparación para los materiales RP y RP-0.2 NFG. En la Tabla IV.13 se incluyen los parámetros más relevantes obtenidos en los ensayos mecánicos.

Tabla IV.13. Parámetros obtenidos en los ensayos de compresión de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y tras envejecimiento acelerado.

Sin envejecer	Lím. Elástico (MPa)	Tenacidad (10^6 J/m^3)	Tensión al inicio del agrietamiento (MPa)
RK	93 ± 5	54 ± 4	86 ± 4
RK-0.5 NFG	82 ± 4	46 ± 1	79 ± 6
RP	64 ± 5	63 ± 7	60 ± 3
RP-0.2 NFG	57 ± 1	50 ± 1	55 ± 4
Tras envejecimiento			
RK-env	94 ± 3	50 ± 2	72 ± 4
RK-0.5 NFG-env	86 ± 2	78 ± 1	73 ± 2
RP-env	72 ± 5	56 ± 3	63 ± 6
RP-0.2 NFG-env	62 ± 2	66 ± 1	59 ± 6

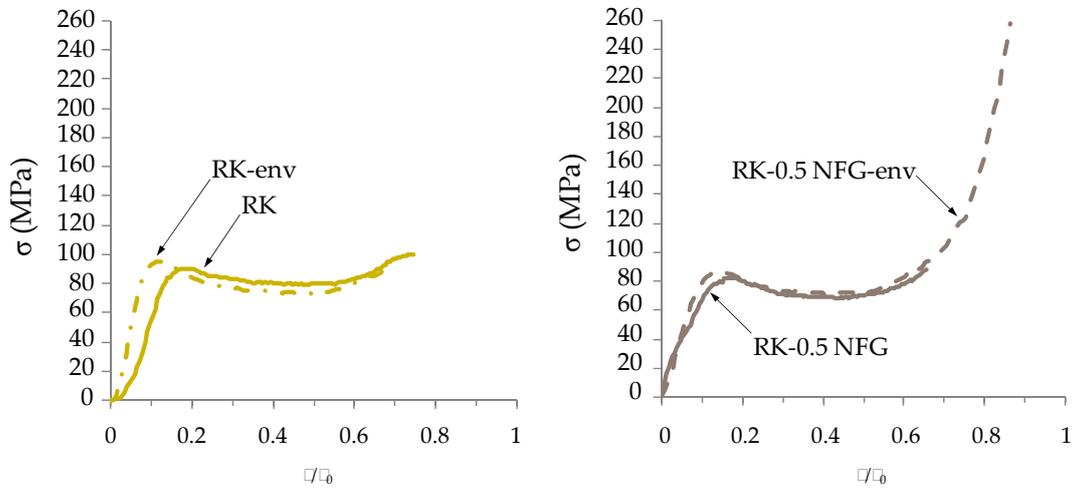


Figura IV.18a. Curva tensión en función de la deformación de los materiales compuestos de resina RK con y sin NFG, antes y después del envejecimiento.

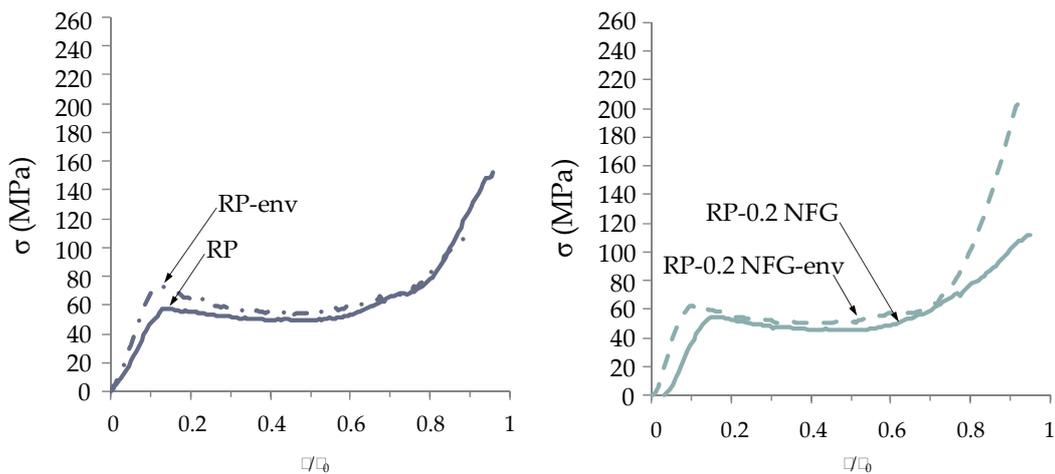


Figura IV.18b. Curva tensión en función de la deformación de los materiales compuestos de resina RP con y sin NFG, antes y después del envejecimiento.

A partir de las curvas de tensión en función de la deformación se calculó el límite elástico. Como se muestra en la Tabla IV.14, las interacciones entre factores no son significativas por lo que el efecto de cada variable independiente sobre el límite elástico no depende de otra variable independiente, sino sólo de los niveles en la misma (Figura IV.19).

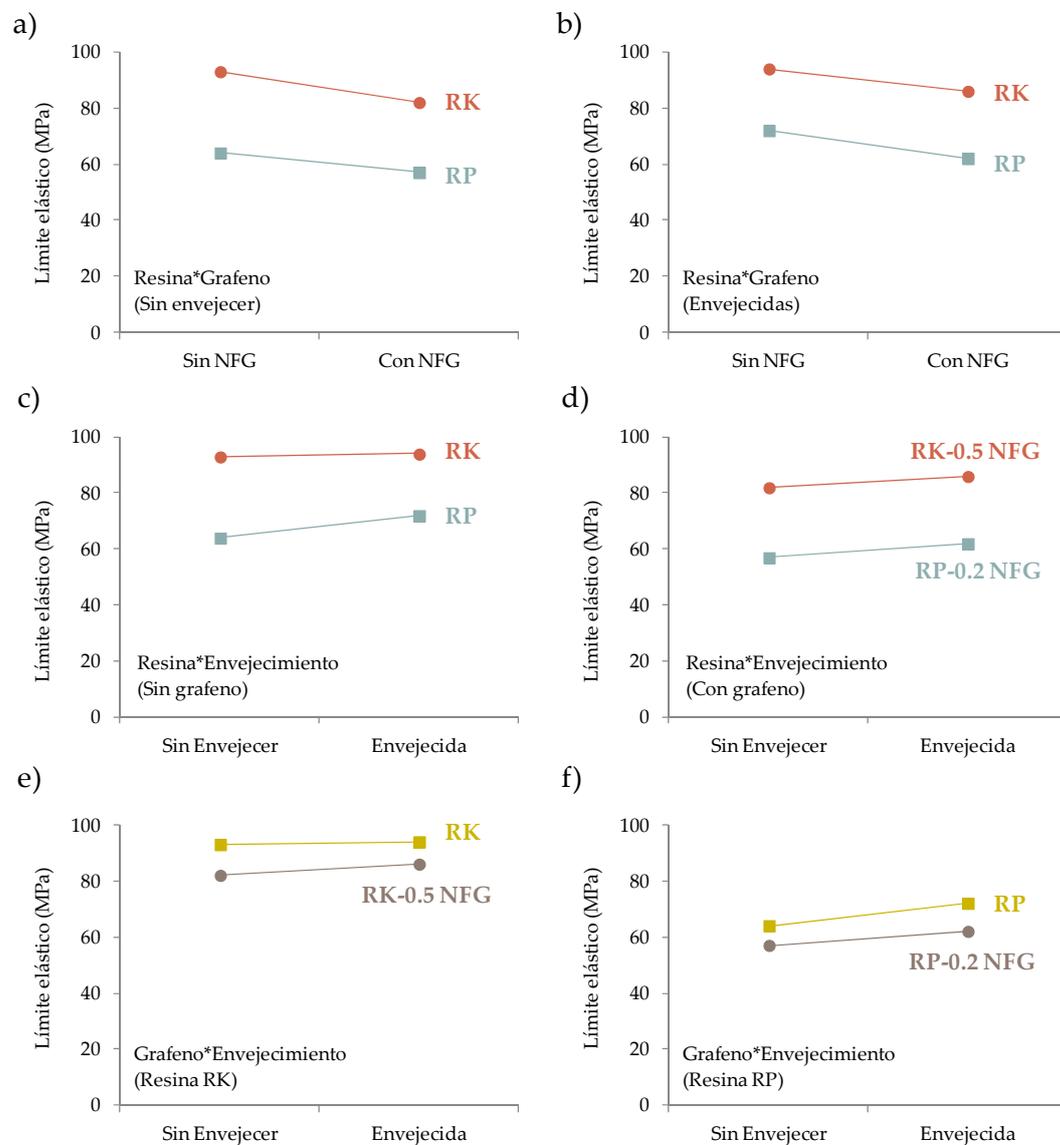


Figura IV.19. Efecto de las interacciones entre los factores en el límite elástico de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del ensayo de envejecimiento.

Tabla IV.14. Efecto de los factores en el límite elástico de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG.

Origen	Sig.
Resina	0.000
Grafeno	0.000
Envejecimiento	0.002
Resina * Grafeno	0.815
Resina * Envejecimiento	0.144
Grafeno * Envejecimiento	0.814
Resina * Grafeno * Envejecimiento	0.352

En la Figura IV.20 y en la Tabla IV.15 se resumen los valores de límite elástico de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG. Los materiales compuestos de resina RK presentan un límite elástico mayor que los de la resina RP. En ambos materiales, la adición de nanofibras de carbono disminuye el límite elástico de las resinas, atribuible a una mayor separación de fases en el material compuesto. Por otro lado, tras realizar el envejecimiento acelerado se produce un ligero aumento del límite elástico de todos los materiales compuestos que contienen NFG.

Tabla IV.15. Valores del límite elástico de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del envejecimiento acelerado. Ensayos de compresión.

Material	Límite elástico (MPa)
RK	93 ± 5
RK-0.5 NFG	82 ± 4
RP	64 ± 5
RP-0.2 NFG	57 ± 1
RK-env	94 ± 3
RK-0.5 NFG-env	86 ± 2
RP-env	72 ± 5
RP-0.2 NFG-env	62 ± 2

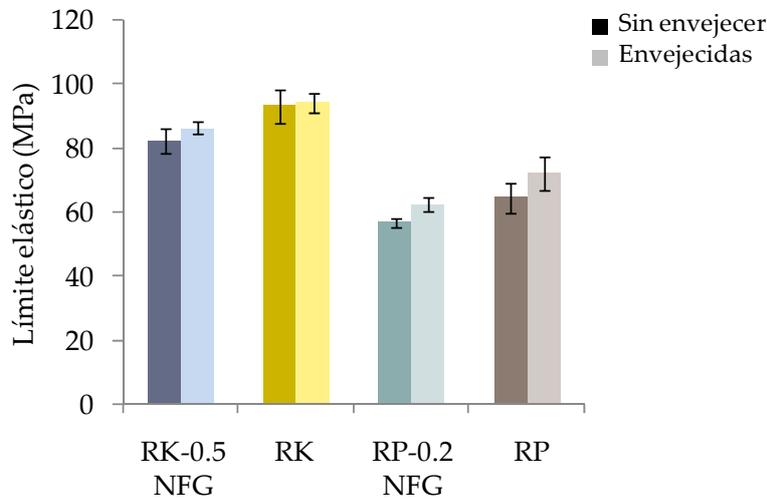


Figura IV.20. Variación del límite elástico de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del envejecimiento acelerado.

Tabla IV.16. Efecto de los factores en la tenacidad de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del envejecimiento acelerado.

Origen	Sig.
Resina	0.164
Grafeno	0.002
Envejecimiento	0.000
Resina * Grafeno	0.000
Resina * Envejecimiento	0.001
Grafeno * Envejecimiento	0.000
Resina * Grafeno * Envejecimiento	0.007

La tenacidad de las resinas y de los materiales compuestos se calculó como el área bajo las curvas de tensión en función de la deformación. El análisis estadístico de los datos obtenidos mostró que existen diferencias significativas entre añadir nanofibras de grafeno o no y entre realizar un tratamiento de envejecimiento acelerado o no. Como se muestra en la Tabla IV.16, no existen diferencias significativas entre las resina RK y RP ($p=0.164$). Por otro lado, el

efecto conjunto de dos o más de las variables independientes sobre la tenacidad da lugar a diferencias significativas entre los materiales (Figura IV.21).

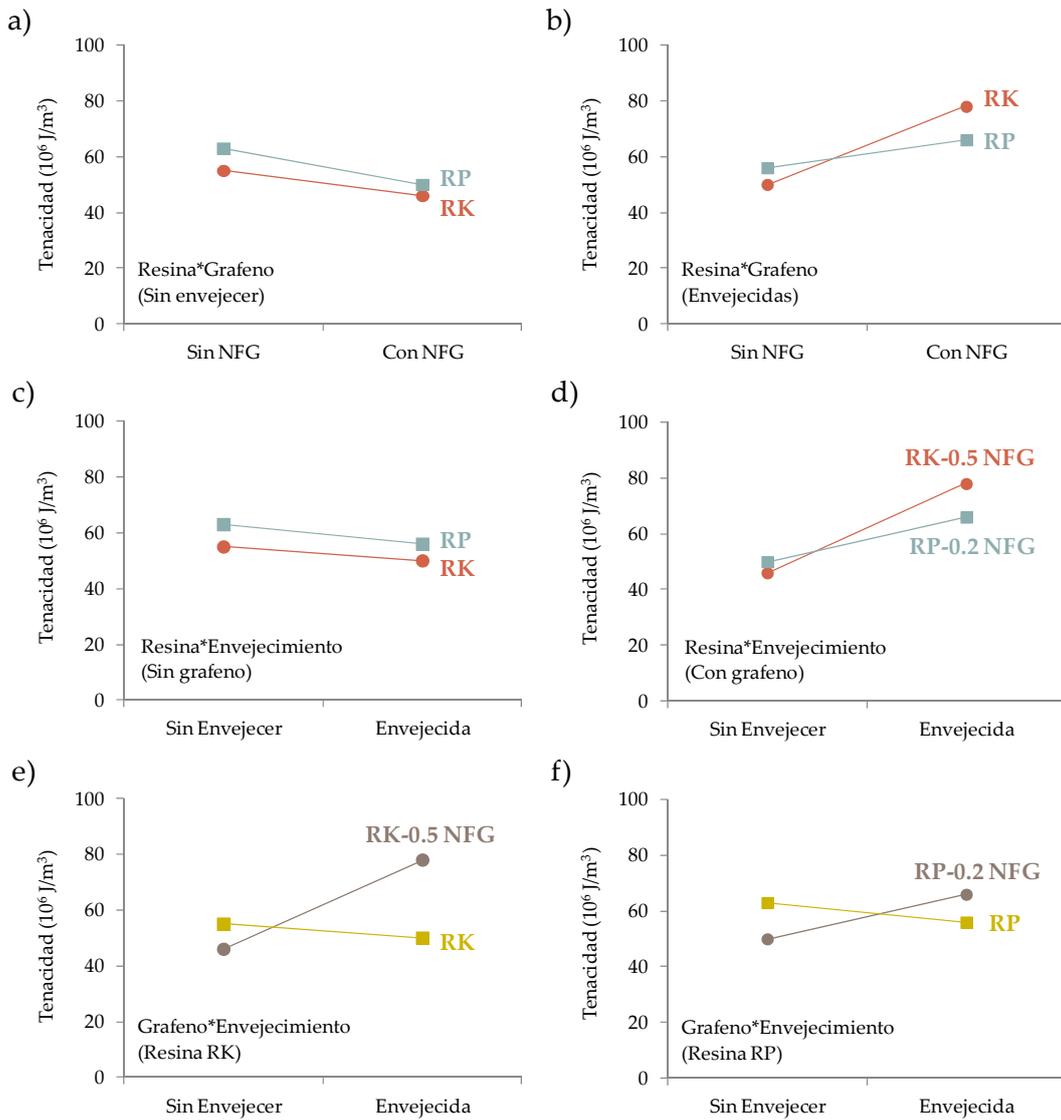


Figura IV.21. Efecto de las interacciones entre los factores en la tenacidad de las muestras estudiadas.

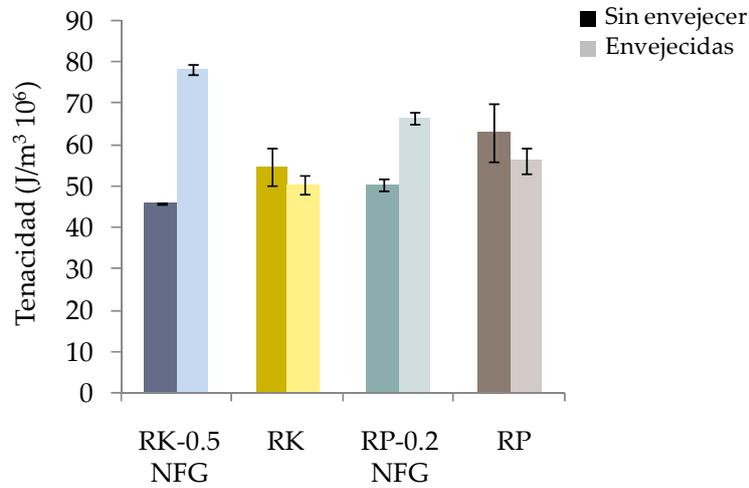


Figura IV.22. Variación de la tenacidad de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del ensayo de envejecimiento.

Tabla IV.17. Valores de tenacidad de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del ensayo de envejecimiento. Ensayos de compresión.

Material	Tenacidad (10^6 J/m^3)
RK	54 ± 4
RK-0.5 NFG	46 ± 0
RP	63 ± 7
RP-0.2 NFG	50 ± 1
RK-env	50 ± 2
RK-0.5 NFG-env	78 ± 1
RP-env	56 ± 3
RP-0.2 NFG-env	66 ± 1

Como se muestra en la Figura IV.22 y en la Tabla IV.17, la tenacidad de la resina RK disminuye tras el envejecimiento acelerado, tanto sin como con NFG. Sin embargo, el material compuesto RK-0.5 NFG incrementa notablemente su tenacidad tras el envejecimiento acelerado. Esto puede deberse a una mayor

absorción de agua que actuaría como plastificante facilitando el movimiento de las cadenas del polímero. Por otra parte, la tenacidad de la resina RP también disminuye tanto tras el envejecimiento acelerado como al adicionar NFG, mientras que el material compuesto RP-0.2 NFG aumenta su tenacidad tras el envejecimiento acelerado debido probablemente a la absorción de agua.

En la Figura IV.23a se muestra el aspecto de los pilares de resina RK y RK-0.5 NFG, antes y después del envejecimiento acelerado, y tras realizar los ensayos de compresión. Se observa una elevada formación de grietas en todos los materiales compuestos. En la Figura IV.23b, se muestra el aspecto de los pilares de resina RP y RP-0.2 NFG. La formación de grietas también es importante pero disminuye al añadir NFG a la resina RP y disminuye también tras el envejecimiento acelerado.



Figura IV.23a. Aspecto de los pilares de los materiales compuestos RK y RK-0.5 NFG, antes y tras envejecimiento acelerado. Ensayos de compresión.



Figura IV.23b. Aspecto de los materiales compuestos RP y RP-0.2 NFG, antes y tras envejecimiento acelerado. Ensayos de compresión.

Como se observa en las Figuras IV.23a y IV.23b, existe una elevada formación de grietas en las probetas ensayadas bajo esfuerzos de compresión. Se estudió la tensión soportada al inicio del proceso de agrietamiento. En la Tabla IV.18 se resumen los efectos de los factores para esta variable dependiente. Se observa que tanto el tipo de resina como la adición de nanofibras de grafeno producen diferencias significativas en los valores de tensión al inicio del agrietamiento, pero el envejecimiento acelerado no lo produce (Figura IV.24). El efecto combinado del tipo de resina y la realización o no de un envejecimiento acelerado produce, en cambio, variaciones significativas en la tensión al inicio del agrietamiento de los materiales.

En la Tabla IV.19 y en la Figura IV.25 se incluyen los valores de tensión soportada al inicio del agrietamiento para los materiales compuestos. La tenacidad es mayor en los materiales de resina RK que en los de resina RP, y

disminuye tras el envejecimiento acelerado. Además, la adición de NFG inhibe la pérdida de tenacidad en los materiales compuestos.

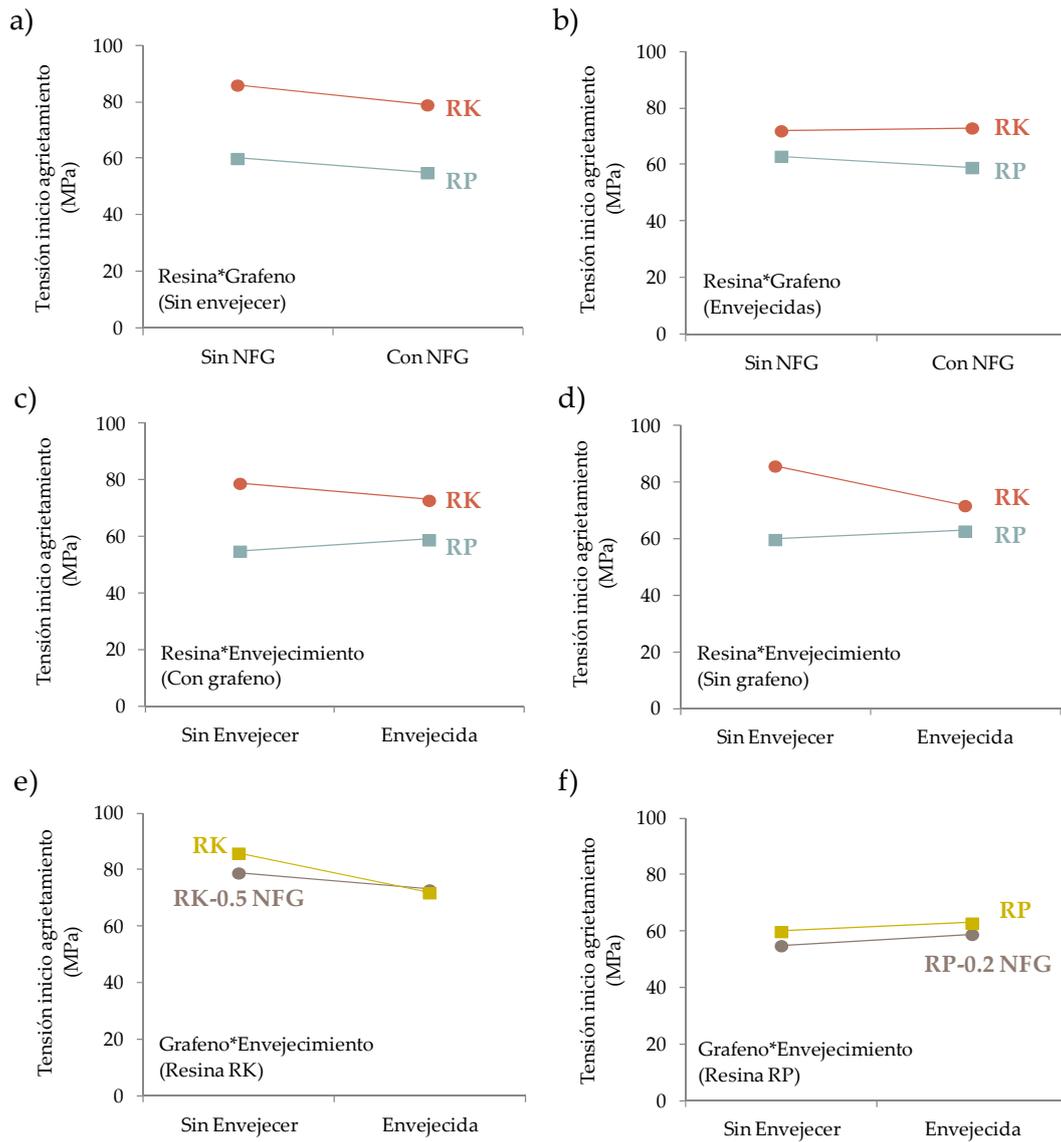


Figura IV.24. Efecto de las interacciones entre los factores en la tensión al inicio del agrietamiento de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG.

Tabla IV.18. Efecto de los factores en la tensión en el inicio del agrietamiento de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG.

Origen	Sig.
Resina	0.000
Grafeno	0.036
Envejecimiento	0.067
Resina * Grafeno	0.572
Resina * Envejecimiento	0.000
Grafeno * Envejecimiento	0.207
Resina * Grafeno * Envejecimiento	0.380

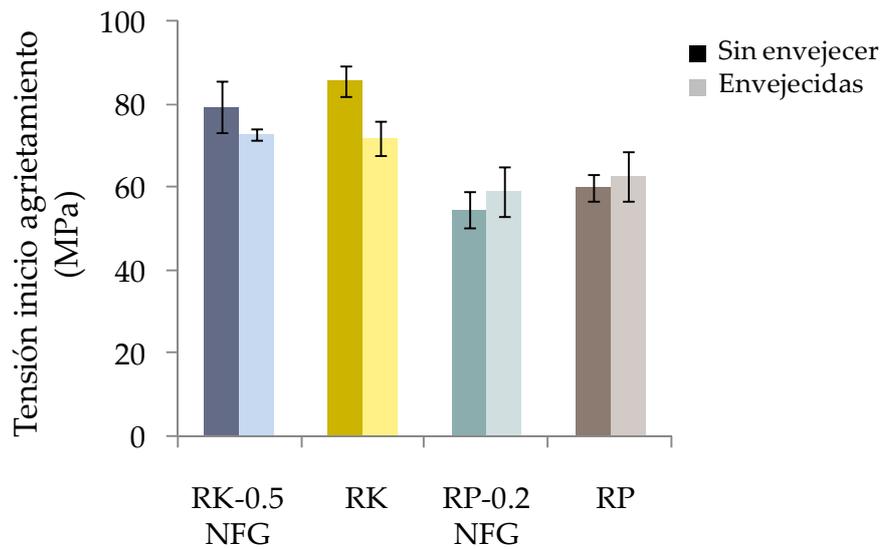


Figura IV.25. Variación de la tensión en el momento del inicio de agrietamiento de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del envejecimiento acelerado.

Tabla IV.19. Valores de tensión al inicio del agrietamiento de los materiales compuestos de resina RK y RP con y sin NFG, antes y después del envejecimiento acelerado. Ensayos de compresión.

Material	Tensión inicio agrietamiento (MPa)
RK	86 ± 4
RK-0.5 NFG	79 ± 6
RP	60 ± 3
RP-0.2 NFG	55 ± 4
RK-env	72 ± 4
RK-0.5 NFG-env	73 ± 2
RP-env	63 ± 6
RP-0.2 NFG-env	59 ± 6

En resumen, la resina RK y el material compuesto RK-0.5 NFG muestran una resistencia a la flexión mayor que la de los correspondientes materiales basado en la resina RP. Tanto el envejecimiento acelerado como la adición de nanofibras de grafeno disminuyen la resistencia a la flexión de las resinas RK y RP. El efecto del envejecimiento acelerado es menos pronunciado en los materiales compuestos que contienen nanofibras de grafeno.

El límite elástico también es menor para la resina RP y el material compuesto RP-0.2 NFG que el de los correspondientes materiales basados en la resina RK. La adición de nanofibras de grafeno también disminuye el límite elástico de las resinas. El envejecimiento acelerado, sin embargo, aumenta ligeramente el límite elástico en todos los materiales.

La resina RP posee mayor tenacidad que la resina RK. En ambos casos, la tenacidad disminuye con el envejecimiento acelerado. Sin embargo, la adición de NFG provoca un gran incremento de la tenacidad cuando el material es sometido a envejecimiento acelerado. Esto puede deberse a un efecto plastificante de las moléculas de agua absorbidas entre las cadenas poliméricas, así como a una mejor transmisión de esfuerzos entre las nanofibras de grafeno y las cadenas de polímero.

Bajo esfuerzos de compresión considerables (hasta 90 kN de carga aplicada sobre una superficie de 25 mm²) se produce un agrietamiento considerable tanto para los materiales compuestos de resina RK como de resina RP. En los materiales compuestos de resina RP, el agrietamiento disminuye parcialmente al añadir nanofibras de grafeno.

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Adición de nanofibras de grafeno y de nanoláminas de grafeno a resinas acrílicas autopolimerizables

1. Las propiedades de las resinas acrílicas autopolimerizables RK y RP se modifican con la adición de nanopartículas de grafeno y dicha modificación depende del tipo de nanopartícula.

2. La adición de nanofibras de grafeno a la resina RK en pequeñas cantidades (0.12-0.46% en peso) aumenta su tenacidad evitando la formación de grietas. Las nanofibras de grafeno se dispersan mejor en la resina RK que las nanoláminas de grafeno y dan lugar a un grado de polimerización similar a la de la resina sin grafeno.

3. La adición de nanoláminas de grafeno a la resina RK disminuye el grado de polimerización del material compuesto y facilita la formación de grietas, lo que está relacionado con una interacción matriz-nanorefuerzo pobre y una menor dispersión de las nanopartículas, hechos que se acentúan al aumentar el contenido en nanoláminas de grafeno.

4. Las propiedades óptimas se obtienen añadiendo 0.49% en peso de nanofibras de grafeno a la resina RK (mayor incremento de módulo elástico a 37°C, ausencia de agrietamiento y menor variación dimensional bajo esfuerzos de compresión).

5. En la resina acrílica autopolimerizable RP, la adición de 0.1% en peso de nanofibras de grafeno aumenta la tenacidad de la resina y evita la formación de grietas, pero la adición de la misma cantidad de nanoláminas de grafeno favorece la formación de grietas, dando lugar a la ruptura frágil del material.

Envejecimiento acelerado de resinas acrílicas autopolimerizables con nanofibras de grafeno

1. Durante el envejecimiento acelerado de las resinas RK y RP así como de los materiales compuestos RK-0.5 NFG y RP-0.2 NFG se produce una liberación de sustancias al medio líquido. Esto viene evidenciado por una variación del pH de la disolución de saliva artificial y por un cambio de coloración de la disolución de incoloro a amarillento en el caso de la resina RP y el material compuesto RP-0.2 NFG.

2. El cambio de coloración se intensifica al pasar el tiempo del ensayo y puede deberse a la liberación de aditivos y/o monómero de la resina acrílica RP (probablemente N,N-dimetil-p-toluidina).

3. En ambas resinas se observa un aumento de pH de la disolución de saliva artificial al aumentar el tiempo de envejecimiento, el cual es menos marcado cuando las resinas contienen NFG, indicando que la adición de NFG inhibe la liberación de sustancias durante el envejecimiento.

4. El tipo de resina acrílica, la adición de nanofibras de grafeno en su formulación y la realización de envejecimiento acelerado afectan a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

5. El envejecimiento acelerado disminuye la resistencia a la flexión de las resinas RK y RP. Este efecto es más pronunciado en las resinas sin grafeno.

6. El envejecimiento acelerado aumenta ligeramente el límite elástico en todos los materiales.

7. El envejecimiento acelerado disminuye la tenacidad de las resinas RK y RP. Sin embargo, la adición de nanofibras de grafeno en la formulación provoca un gran incremento de la tenacidad cuando el material es sometido a envejecimiento acelerado. Esto puede deberse a un efecto plastificante de las moléculas de agua absorbidas así como a una mejor transmisión de esfuerzos entre las nanofibras de grafeno y las cadenas de polímero.

8. La resina RK y el material compuesto RK-0.5NFG muestran una resistencia a la flexión mayor que la resina RP y el material compuesto RP-0.2NFG.

9. El límite elástico es menor para la resina RP y el material compuesto RP-0.2 NFG que para el material compuesto RK-0.5 NFG.
10. La resina RP posee mayor tenacidad que la resina RK.
11. La adición de nanofibras de grafeno disminuye el límite elástico de las resinas.
12. Bajo esfuerzos de compresión considerables se produce un agrietamiento significativo tanto para los materiales de la resina RK como los de la resina RP. En la resina RP, el agrietamiento disminuye parcialmente al añadir nanofibras de grafeno.

CAPÍTULO VI
BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Granger CS. Estudio in vitro de la adherencia de *Candida albicans* a las resinas acrílicas [tesis doctoral]. Madrid: CatálogoCisne, Universidad Complutense de Madrid - AECID; 2002.
- (2) McCabe JF, Walls AWG. Applied Dental Materials. 9ª ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd.; 2008: 101-123.
- (3) Caysik S, Jagger RG. The effect of cross-linking chain length on mechanical properties of a dough-molded poly(methylmethacrylate) resin. Dent Mater. 1992; 8: 153-157.
- (4) Gladwin M, Bagby M. Clinical Aspects of Dental Materials; Theory, Practice and Cases. 4ª ed. Philadelphia: Lippincott Williams &Wilkins; 2013: 152-164.
- (5) UNE-EN ISO 1567:2000. Odontología. Polímeros para base de prótesis dentales. 2000.
- (6) Deguchi O. Protopodencia Total. 5ª Edición. México: UNAM; 1995: 232-240.
- (7) Serrano Hernández L, Barceló Santana FH, Santos Espinoza A. Deflexión transversa de materiales alternativos a base de polímeros para fabricación de base de dentadura. Rev Odont Mex. 2013; 17(3): 146-151.
- (8) Solórzano Lemus F, Venegas Lancón RD, Moreno Maldonado V, López Morales S. Determinación de monómero residual de metacrilato de metilo en 3 diferentes marcas comerciales para base de dentadura por cromatografía de gases. Rev Odonto Mex. 2010; 14(2): 91-98.
- (9) ISO 20795-1:2013. Dentistry. Base Polymers.
- (10) Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. 1991; 354: 56-58.
- (11) Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature. 1993; 363: 603-605.

- (12) García Martínez V. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo [trabajo de fin de máster]. Oviedo: Repositorio Institucional Universidad de Oviedo; 2013.
- (13) Guinaldo Fernández E. Procesos de fabricación de nanocomposites poliméricos con fines estructurales [tesina fin de máster]. España: Universidad Nacional de Educación a Distancia; 2011 [acceso 6 de noviembre de 2015]. Disponible en: <http://es.slideshare.net/jendark/procesos-de-fabricacin-de-nanocomposites-polimricos-con-fines-estructurales>.
- (14) Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem Rev.* 2010; 110(1): 132-145.
- (15) Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. Graphene-based composite materials. *Nature.* 2006; 442: 282-286.
- (16) Camara N, Rius G, Huntzinger JR, Tiberj A, Mestres N, Godignon P, et al. Selective epitaxial growth of graphene on SiC. *Appl Phys Lett.* 2008; 93(12): 1-3.
- (17) De Heer WA, Berger C, Wu XS, First PN, Conrad EH, Li XB, et al. Epitaxial graphene. *Solid State Commun.* 2007; 143(1-2): 92-100.
- (18) Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* 2009; 9(1): 30-35.
- (19) Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature.* 2009; 457: 706-710.
- (20) Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature.* 2009; 458: 872-876.
- (21) Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature.* 2009; 458: 877-880.
- (22) Salavagione HJ, Martínez G, Ellis G. Graphene-based polymer nanocomposites. En: Mikhailov S, editor. *Physics and Applications of Graphene – Experiments.* InTech; 2011.169-192.

- (23) Shan C, Yang H, Song J, Han D, Ivaska A, Niu L. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene. *Anal Chem.* 2009; 81: 2378-2382.
- (24) Liu C-H, Chang Y-C, Norris TB, Zhong Z. Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature. *Nat Nanotechnol.* 2014; 9: 273-278.
- (25) Zang J, Ryu S, Pugno N, Wang Q, Tu Q, Buehler MJ, et al. Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene. *Nat Mater.* 2013; 12: 321-325.
- (26) Zhang W, Lee S, McNear KL, Chung TF, Lee S, Lee K, et al. Use of graphene as protection film in biological environments. *Nat Sci Rep.* 2014; 4(4097): 1-8.
- (27) Fiorillo M, Verre AF, Iliut M, Peiris-Pagés M, Ozsvari B, Gandara R, et al. Graphene oxide selectively targets cancer stem cells, across multiple tumor types: implications for non-toxic cancer treatment, via “differentiation-based nano-therapy”. *Oncotarget.* 2015; 6(6): 3553-3562.
- (28) Li Y, Yuan H, von dem Bussche A, Creighton M, Hurt RH, Kane AB, et al. Graphene microsheets enter cells through spontaneous membrane penetration at edge asperities and corner sites. *Proc Natl Acad Sci USA.* 2013; 110(30): 12295-12300.
- (29) Feng L, Liu Z. Graphene in biomedicine: opportunities and challenges. *Nanomedicine.* 2011; 6(2): 317-324.
- (30) Wallace PR. The band theory of graphite. *Phys Rev.* 1947; 71(9): 622-634.
31. Vidu R, Rahman M, Mahmoudi M, Enachescu M, Poteca T, Opris I. Nanostructures: A platform for brain repair and augmentation. *Front Syst Neurosci.* 2014; 20 June.
- (32) Morales Antigüedad G. Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de carbono para aplicaciones tecnológicas [tesis doctoral]. Madrid: E-Prints Complutense, Universidad Complutense de Madrid; 2008.
- (33) Martín Gullón I, Vera J, Conesa JA, González JL, Merino C. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalyst in a floating catalyst reactor. *Carbon.* 2006; 44: 1572-1580.

- (34) Kim YA, Hayashi T, Naokawa S, Yanagisawa T, Endo M. Comparative study of herringbone and stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon*.2005; 43: 3005-3008.
- (35) Pyrograf Products Inc. A comparison of carbon nanotubes and carbon nanofibers [sede web].Ohio: Pyrograf Products Inc. [acceso 6 de Agosto de 2015]. Disponible en: http://pyrografproducts.com/Merchant5/merchant.mvc?Screen=carbon_nanotubes_vs_carbon_nanofibers.
- (36) Oberlin A, Endo M, Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J Cryst Growth*. 1976; 32: 335-349.
- (37) Baker RTK, Barber MA, Feates FS, Harris PS, White RJ. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *J Catal*. 1972; 26: 51-62.
- (38) Park C, Keane MA. Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel. *J Catal*. 2004; 221: 386-399.
- (39) Juanico Lorán JA. Síntesis y caracterización de nanofibras de carbono para su aplicación en la adsorción de gases tóxicos [trabajo de fin de máster]. México: IAEA Publications; 2004.
- (40) Merino del Amo N. Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanofibras de carbono [tesis doctoral]. Madrid: E-Prints Complutense, Universidad Complutense de Madrid; 2010.
- (41) Gong X, Liu J, Baskaran S, Voise RD, Young JS. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chem Mater*. 2000; 12(4): 1049-1052.
- (42) Velasco-Santos C, Martinez-Hernandez AL, Fisher FT, Ruoff R, Castaño VM. Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization. *Chem Mater*. 2003; 15(23): 4470-4475.
- (43) Cadek M, Coleman JN, Barron V, Hedicke K, Blau WJ. Morphological and mechanical properties of carbon nanotube reinforced semi-crystalline and amorphous polymer composites. *ApplPhysLett*. 2002; 81: 5123-5125.

- (44) Merino C, Soto P, Vilaplana-Ortego E, Gómez de Salazar JM, Pico F, Rojo JM. Carbon nanofibers and activated carbon nanofibers as electrodes in supercapacitors. *Carbon*. 2005; 43: 551-557.
- (45) Abe H, Murai T, Zaghbi K. Vapor-grown carbon fiber anode for cylindrical lithium ion rechargeable batteries. *J Power Sources*. 1999; 77(2): 110-115.
- (46) Yazami R, Hamwi A, Guerin K, Ozawa Y, Dubois M, Giraudet J, Masin F. Fluorinated carbon nanofibers for high energy and high power densities primary lithium batteries. *Electrochem Commun*. 2007; 9: 1850-1855.
- (47) Niu C-M, inventor; Hyperion Catalysis International Inc., titular. Fibril composite electrode for electrochemical capacitors. Patente EEUU. US 6205016 B1. 20-03-2001.
- (48) Lee BJ, Sivakkumar SR, Ko JM, Kim JH, Jo SM, Kim DY. Carbon nanofiber/hydrous RuO₂ nanocomposite electrodes for supercapacitors. *J Power Sources*. 2007; 168: 546-552.
- (49) Borell Tomas MA. Nuevos materiales ultrafuncionales cerámica/nanofibras de carbono [tesis doctoral]. Oviedo: Digital CSIC; 2010.
- (50) Tran PA, Zhang L, Webster TJ. Carbon nanofibers and carbon nanotubes in regenerative medicine. *Adv Drug Deliver Rev*. 2009; 61: 1097-1114.
- (51) Nguyen-Vu TDB, Chen H, Casell AM, Andrews R, Meyyappan M, Li J. Vertically aligned carbon nanofiber arrays: an advance toward electrical-neural interfaces. *Small*. 2006; 2: 89-94.
- (52) Oh WK, Yoon H, Jang J. Size control of magnetic carbon nanoparticles for drug delivery. *Biomaterials*. 2010; 31(6): 1342-1348.
- (53) McKnight TE, Melechko AV, Hensley DK, Mann DGJ, Griffin GD, Simpson ML. Tracking gene expression after DNA delivery using spatially indexed nanofibers arrays. *Nano Lett*. 2004; 4: 1213-1219.
- (54) Marrs BH. Carbon nanotube augmentation of a bone cement polymer [tesis doctoral]. Kentucky (EEUU): UKnowledge, University of Kentucky; 2007.
- (55) Pienkowski DA, Andrews RJ, inventores. University of Kentucky Research Foundation, titular. Polymethylmethacrylate augmented with carbon nanotubes. Patente EEUU. US-6599961-B1.29 Julio 2003. También publicada como: US-20020001620-A1; 3 de enero de 2002.

- (56) Wang R, Tao J, Yu B, Dai L. Characterization of multiwalled carbon nanotube-polymethyl methacrylate composite resins as denture base materials. *J Prosthet Dent.* 2014; 3(4): 318-326.
- (57) Wsamaa SM. The effect of incorporating carbon nanotubes on impact, transverse strength, hardness, and roughness to high impact denture base material. *J Baghdad Coll Dent.* 2015; 27(1): 96-99.
- (58) Turagam N, Mudrakola DP. Effect of micro-additions of carbon nanotubes to polymethylmethacrylate on reduction in polymerization shrinkage. *J Prosthodont.* 2013; 22: 105-111.
- (59) Scotti K. Mechanical properties evaluation of denture base PMMA enhanced with single-walled carbon nanotubes [trabajo de fin de master]. Indiana (EEUU): ScholarWorks, Indiana University School of Dentistry; 2010.
- (60) Qasim SB, Al Kheraif AA, Ramakrishaniah R. An investigation into the impact and flexural strength of light cure denture resin reinforced with carbon nanotubes. *World Appl Sci J.* 2012; 18(6): 808-812.
- (61) Alsharaeh EH, Aldosari MA, Othman AARM, Al-Hindawi MFQ, Alsaud KBB. Novel antimicrobial polymer-graphene-silver nanocomposite. Patente EEUU. US 2015/0065601 A1. 05-03-2015.
- (62) Cirronis G, Paderno A, inventores; Micro Medica SRL, titular. Dental prosthesis, in particular on implants, optionally for the replacement of an entire dental arch, method and kit for making it. Patente Europea. EP 2839807 A1. 25-02-2015.
- (63) Ficha técnica. Nanofibras de grafeno. Graphenano.
- (64) Vera-Agullo J, Varela-Rizo H, Conesa JA, Almansa C, Merino C, Martín-Gullón I. Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon.* 2007; 45: 2751-2758.
- (65) Toebes ML, Heeswijk JMP, Bitter JH, Dillen AJ, Jong KP. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon.* 2004; 42: 307-315.
- (66) Bachmatiuk A, Börrnert F, Schäffel F, Zaka M, Martynkova GS, Placha D, et al. The formation of stacked-cup carbon nanotubes using chemical vapor deposition from ethanol over silica. *Carbon.* 2010; 48: 3175-3181.

- (67) Lakshminarayanan PV, Toghiani H, Pittman CU. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*. 2004; 42: 2433-2442.
- (68) Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Muilenberg GE. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation; 1979.
- (69) Avanzare Nanotechnology. Avan GRP Product Description. La Rioja [acceso 22 de Octubre de 2015]. Disponible en: http://www.avanzare.es/test_g40/modulo_galeria_2.01/panel/tmp/ficha_119.pdf.
- (70) Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, Prud'Homme RK, Car R, Saville DA, Aksay IA. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B. Letters*. 04/11/2006.
- (71) Hu Y-H, Chen C-Y. The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polym Degrad Stabil*. 2003; 82: 81-88.
- (72) Ferriol M, Gentilhomme A, Cochez M, Oget N, Mieloszynski JL Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polym Degrad Stabil*. 2003; 79: 271-281.
- (73) Galka P, Kowalonek J, Kaczmarek H. Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly(methyl methacrylate) films modified with photoinitiators. *J Therm Anal Calorim*. 2014; 115: 1387-1394.
- (74) Manring LE, Sogah DY, Cohen GM. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. *Macromolecules*. 1989; 22: 4652-4654.
- (75) Shahabudin N. Copolymers of methyl methacrylate and palm oil-based macromer as dental materials [tesis doctoral]. Kuala Lumpur: University of Malaya Students Repository; 2011.
- (76) Kwon TY, Ha JY, Chun JN, Son JS, Kim KH. Effects of prepolymerized particle size and polymerization kinetics on volumetric shrinkage of dental modeling resins. *Biomed Res Int*. 2014; article ID 914739.
- (77) Suriñach S, Baro MD, Bordas S, Clavaguera N, Clavaguera-Mora MT. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1992; 31(1): 11-17.
- (78) González Benito FJ. *Tema 10: Métodos de análisis térmico [monografía en internet]*. Madrid: OpenCourseWare de la Universidad Carlos III de Madrid; 2008 [acceso 28 de Octubre de 2014]. Disponible en: <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e->

[oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf](#).

(79) Wagner M. Dynamic mechanical analysis. En: Wagner M. Thermal Analysis in Practice. Schwerzenbach: Mettler Toledo Collected Applications; 2009. 194-223.

(89) Norusis M. IBM SPSS Statistics 19 Advanced Statistical Procedures Companion. Ed. Prentice Hall. ISBN-10: 0-321-74843-3.

(81) Nel Pacheco P. Diseño Experimental para Posgrados [monografía en internet]. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Dirección Nacional de Servicios Académicos Virtuales; 2011 [acceso 1 de Diciembre de 2015]. Disponible en:

http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/dis_exp/und_3/html/cont_04.html

(82) Rubio MJ, Berlanga V. Cómo aplicar las pruebas paramétricas bivariadas t de Student y ANOVA en SPSS. Caso práctico. REIRE. 2012; 5(2): 83-100.

(83) Glass GV, Peckham PD, Sanders JR. Consequences of failure to meet assumptions underlying fixed effects analyses of variance and covariance. Rev Educ Res. 1972; 42: 237-288.

(84) Harwell MR, Rubinstein EN, Hayes WS, Olds CC. Summarizing Monte Carlo results in methodological research: the one- and two-factor fixed effects ANOVA cases. J Educ Stat. 1992; 17: 315-339.

(85) Lix LM, Keselman JC, Keselman HJ. Consequences of assumption violations revisited: a quantitative review of alternatives to the one-way analysis of variance F test. Rev Educ Res. 1996; 66: 579-619.

(86) Schmider E, Ziegler M, Dannay E, Beyer L, Bühner M. Is really robust? Reinvestigating the robustness of ANOVA against violations of the normal distribution assumption. Meth Eur J Res Meth Behav Soc Sci. 2010; 6(4): 147-151.

(87) Braden M, Wright PS. Water absorption and water solubility of soft lining materials for acrylic dentures. J Dent Res. 1983; 62(2): 764-768.

(88) Yanikoglu ND, Duymus ZY. Comparative study of water sorption and solubility of soft lining materials in the different solutions. Dent Mater J. 2004; 23(2): 233-239.

(89) Kumar SK, Satish G, Divya KT, Acharya BL, Thajuraj PK, Walikar H. Absorption of different soft lining materials in distilled water, artificial saliva and denture disinfectant solution. J Int Oral Health. 2015; 7(11): 1-6.

- (90) Cucci ALM, Vergani CE, Giampaolo ET, Ferreira Afonso MC. Water sorption, solubility and bond strength of two autopolymerizing acrylic resins and one heat-polymerizing acrylic resin. *J Prosthet Dent*. 1998; 80(4): 434-438.
- (91) Arima T, Murata H, Hamada T. Properties of highly cross-linked autopolymerizing reline acrylic resins. *J Prosthet Dent*. 1995; 73(1): 55-59.
- (92) Pfeiffer P, Rosenbauer E-U. Residual methyl methacrylate monomer, water sorption and water solubility of hypoallergenic denture base materials. *J Prosthet Dent*. 2004; 92(1): 72-78.
- (93) Torres Del Castillo MA. Potencial de la adición de nanofibras de grafeno en la resistencia mecánica de resinas autopolimerizables para aplicaciones en implanto-prótesis [tesis doctoral]. Universidad Católica de Murcia, Febrero 2016.

ANEXO

ANEXO

Tabla A.1. Pruebas de normalidad (Shapiro-Wilk).

Variable en estudio	Estadístico	gl	Sig.
Resistencia mecánica	0.913	32	0.013
Tenacidad	0.902	32	0.007
Límite elástico	0.918	32	0.019
Tensión a rotura	0.876	32	0.002
Inicio de fractura	0.968	32	0.437

gl: grados de libertad.

Sig.: P-valor.

Tabla A.2. Pruebas de homocedasticidad (Levene).

Variable en estudio	F	Sig.
Resistencia mecánica	1.132	0.377
Tenacidad	4.940	0.001
Tenacidad transf. (1/x)	1.567	0.193
Límite elástico	2.137	0.078
Tensión a rotura	2.230	0.068
Inicio de fractura	1.609	0.181

gl: grados de libertad.

Sig.: P-valor.

Tabla A.3. Resumen de los estadísticos descriptivos para el análisis de la resistencia mecánica de las resinas RK y RP. Ensayos de flexión en 3 puntos.

Resina	Grafeno	Envejecimiento	Media	Desviación estándar	N
RK	con	no	65.5725	1.77222	4
		si	60.6600	2.78921	4
		Total	63.1163	3.40224	8
	sin	no	87.9625	7.74861	4
		si	63.2275	4.76350	4
		Total	75.5950	14.50042	8
	Total	no	76.7675	13.05028	8
		si	61.9438	3.86552	8
		Total	69.3556	12.04364	16
RP	con	no	54.2525	4.74078	4
		si	45.8650	2.12858	4
		Total	50.0587	5.62796	8
	sin	no	60.0025	7.48442	4
		si	49.3550	6.17973	4
		Total	54.6788	8.53024	8
	Total	no	57.1275	6.56397	8
		si	47.6100	4.66782	8
		Total	52.3687	7.37767	16
Total	con	no	59.9125	6.89857	8
		si	53.2625	8.23508	8
		Total	56.5875	8.10242	16
	sin	no	73.9825	16.52572	8
		si	56.2913	9.00423	8
		Total	65.1369	15.77160	16
	Total	no	66.9475	14.22835	16
		si	54.7769	8.48112	16
		Total	60.8622	13.07623	32

Unidades resistencia mecánica: MPa.

Tabla A.4. Resumen de los estadísticos descriptivos para el análisis del límite elástico de las resinas RK y RP. Ensayos de compresión.

Resina	Grafeno	Envejecimiento	Media	Desviación estándar	N
RK	con	no	82.1625	4.03848	4
		si	86.3625	2.10093	4
		Total	84.2625	3.73114	8
	sin	no	93.1125	5.28581	4
		si	94.1025	3.15090	4
		Total	93.6075	4.06315	8
	Total	no	87.6375	7.29533	8
		si	90.2325	4.82318	8
		Total	88.9350	6.12280	16
RP	con	no	56.7025	1.37065	4
		si	62.4225	2.05463	4
		Total	59.5625	3.45868	8
	sin	no	64.4450	4.76483	4
		si	72.0900	5.46048	4
		Total	68.2675	6.26160	8
	Total	no	60.5738	5.25954	8
		si	67.2563	6.42580	8
		Total	63.9150	6.63977	16
Total	con	no	69.4325	13.89238	8
		si	74.3925	12.94027	8
		Total	71.9125	13.22005	16
	sin	no	78.7788	16.01598	8
		si	83.0963	12.46902	8
		Total	80.9375	14.04393	16
	Total	no	74.1056	15.26647	16
		si	78.7444	13.07290	16
		Total	76.4250	14.17817	32

Unidades límite elástico: MPa.

Tabla A.5. Resumen de los estadísticos descriptivos para el análisis de la tenacidad de las resinas RK y RP. Ensayos de compresión.

Resina	Grafeno	Envejecimiento	Media	Desviación estándar	N
RK	con	no	45.8125	0.19619	4
		si	78.2875	1.26284	4
		Total	62.0500	17.37877	8
	sin	no	54.6700	4.35500	4
		si	50.2000	2.32254	4
		Total	52.4350	4.01857	8
	Total	no	50.2413	5.52817	8
		si	64.2437	15.11282	8
		Total	57.2425	13.15798	16
RP	con	no	50.2125	1.49692	4
		si	66.2925	1.43398	4
		Total	58.2525	8.70159	8
	sin	no	63.0975	7.03869	4
		si	56.1850	3.22831	4
		Total	59.6413	6.27308	8
	Total	no	56.6550	8.34436	8
		si	61.2388	5.87681	8
		Total	58.9469	7.36297	16
Total	con	no	48.0125	2.55113	8
		si	72.2900	6.53248	8
		Total	60.1513	13.42103	16
	sin	no	58.8838	7.04651	8
		si	53.1925	4.12465	8
		Total	56.0381	6.30462	16
	Total	no	53.4481	7.59766	16
		si	62.7412	11.18529	16
		Total	58.0947	10.52405	32

Unidades tenacidad: 10^6 J/m³.

Tabla A.6. Resumen de los estadísticos descriptivos para el análisis de la tensión en el inicio de fractura de las resinas RK y RP. Ensayos de compresión.

Resina	Grafeno	Envejecimiento	Media	Desviación estándar	N
RK	con	no	79.3625	6.17525	4
		si	72.9575	1.53515	4
		Total	76.1600	5.39205	8
	sin	no	85.6225	3.62665	4
		si	72.0775	4.15930	4
		Total	78.8500	8.09136	8
	Total	no	82.4925	5.75989	8
		si	72.5175	2.94031	8
		Total	77.5050	6.78604	16
RP	con	no	54.6475	4.39266	4
		si	59.0225	5.93974	4
		Total	56.8350	5.37200	8
	sin	no	59.8625	3.18330	4
		si	62.9275	5.86774	4
		Total	61.3950	4.66721	8
	Total	no	57.2550	4.51472	8
		si	60.9750	5.85089	8
		Total	59.1150	5.40163	16
Total	con	no	67.0050	14.11155	8
		si	65.9900	8.46235	8
		Total	66.4975	11.25271	16
	sin	no	72.7425	14.12704	8
		si	67.5025	6.78902	8
		Total	70.1225	11.04379	16
	Total	no	69.8738	13.95860	16
		si	66.7462	7.45237	16
		Total	68.3100	11.12097	32

Unidades tensión en el inicio de fractura: MPa.

Tabla A.7. Pruebas de efecto inter-sujetos para el análisis de la resistencia mecánica de las resinas RK y RP. Ensayos de flexión en 3 puntos.

Origen	gl	F	Sig.
Resina	1	85.950	0.000
Grafeno	1	21.771	0.000
Envejecimiento	1	44.121	0.000
Resina * Grafeno	1	4.599	0.042
Resina * Envejecimiento	1	2.097	0.161
Grafeno * Envejecimiento	1	9.078	0.006
Resina * Grafeno * Envejecimiento	1	5.742	0.025
Error	24		
Total corregido	31		

gl: grados de libertad.

F: estadístico de la prueba de Fisher-Snedecor.

Sig.: P-valor.

Tabla A.8. Pruebas de efecto inter-sujetos para el análisis del límite elástico de las resinas RK y RP. Ensayos de compresión.

Origen	gl	F	Sig.
Resina	1	341.809	0.000
Grafeno	1	44.474	0.000
Envejecimiento	1	11.749	0.002
Resina * Grafeno	1	0.056	0.815
Resina * Envejecimiento	1	2.281	0.144
Grafeno * Envejecimiento	1	0.056	0.814
Resina * Grafeno * Envejecimiento	1	0.900	0.352
Error	24		
Total corregido	31		

gl: grados de libertad.

F: estadístico de la prueba de Fisher-Snedecor.

Sig.: P-valor.

Tabla A.9. Pruebas de efecto inter-sujetos para el análisis de la tenacidad en de las resinas RK y RP. Ensayos de compresión.

Origen	gl	F	Sig.
Resina	1	2.060	0.164
Grafeno	1	11.996	0.002
Envejecimiento	1	61.239	0.000
Resina * Grafeno	1	21.465	0.000
Resina * Envejecimiento	1	15.727	0.001
Grafeno * Envejecimiento	1	159.215	0.000
Resina * Grafeno * Envejecimiento	1	8.628	0.007
Error	24		
Total corregido	31		

gl: grados de libertad.

F: estadístico de la prueba de Fisher-Snedecor.

Sig.: P-valor.

Tabla A.10. Pruebas de efecto inter-sujetos para el análisis de la tensión a rotura de las resinas RK y RP. Ensayos de compresión.

Origen	gl	F	Sig.
Resina	1	10.287	0.004
Grafeno	1	91.807	0.000
Envejecimiento	1	125.455	0.000
Resina * Grafeno	1	55.376	0.000
Resina * Envejecimiento	1	15.884	0.001
Grafeno * Envejecimiento	1	219.838	0.000
Resina * Grafeno * Envejecimiento	1	19.416	0.000
Error	24		
Total corregido	31		

gl: grados de libertad.

F: estadístico de la prueba de Fisher-Snedecor.

Sig.: P-valor.

Tabla A.11. Pruebas de efecto inter-sujetos para el análisis de la tensión en el inicio del agrietamiento de las resinas RK y RP. Ensayos de compresión.

Origen	gl	F	Sig.
Resina	1	127.258	0.000
Grafeno	1	4.945	0.036
Envejecimiento	1	3.681	0.067
Resina * Grafeno	1	0.329	0.572
Resina * Envejecimiento	1	17.643	0.000
Grafeno * Envejecimiento	1	1.679	0.207
Resina * Grafeno * Envejecimiento	1	0.799	0.380
Error	24		
Total corregido	31		

gl: grados de libertad.

F: estadístico de la prueba de Fisher-Snedecor.

Sig.: P-valor.